

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DISPERSION DES NANOTUBES DE CARBONE AU MOYEN DE POLYMÈRES
CONTENANT DES UNITÉS CHOLESTÉROLS

MÉMOIRE
PRÉSENTÉ
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

JULES MAGLOIRE NGUENDIA ZEUNA

FÉVRIER 2015

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.01-2006). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Mes premiers remerciements s'adressent tout naturellement à mon directeur de recherche, Pr. Jérôme Claverie, à la Faculté des Sciences de l'université du Québec à Montréal (UQAM) pour m'avoir accueilli dans son laboratoire de chimie et m'avoir confié ce travail de recherche. Merci bien sûr pour ses conseils et la vision précise de la science des polymères et des nanomatériaux dont j'ai pu profiter lors des discussions que nous avons partagées au cours de ces deux années.

Je tiens aussi à remercier Weiheng Zhong de m'avoir initié à la recherche dans ce laboratoire et m'avoir montré les bonnes pratiques de laboratoire. Je remercie également Souryvanh Nirasay pour sa disponibilité, pour les mesures d'AFM à l'université de Montréal. Oumar Bachir, Jean-Christophe Daigle, Mitra Vasei, Basile Commariou : merci à vous tous pour tous ces beaux moments qui ont permis de réaliser ce travail de recherche dans une ambiance toujours agréable. Pour Jianming Zhang, Florian Pierre, Ahmad Al-shbool bonne continuation pour la suite.

Mes remerciements s'adressent aussi à mon feu père Nguendia Jean, une personnalité exceptionnelle qui m'a toujours poussé à donner le meilleur de moi-même, à ma maman Dongmo Marie pour ses prières, à tous mes frères et sœurs pour leurs encouragements, leur soutien, grâce à eux j'ai pu poursuivre mes études jusqu'aujourd'hui.

Je n'oublierais pas de remercier aussi toute les autres personnes qui m'ont aidé à réaliser les différentes caractérisations et analyses : Vladimir Kryuchkov pour les analyses de GPC, Gwenaël Chamoulaud pour les analyses DSC, TGA, BET, AFM, Alexandre Arnold pour l'analyse RMN, Jean-Philippe Masse du (CM)² pour les

analyses en MET, Nicolas Cottenye du LCM pour les analyses en spectroscopie Raman. Alexandre Fleury et Guillaume De Grandpré de l'Université de Sherbrooke pour les calculs de la DFT.

Pour terminer je remercie le département de chimie de l'UQAM, NanoQAM, pour leur soutien technique et tous les organismes qui ont financé ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES TABLEAUX	xiii
LISTE DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xv
RÉSUMÉ.....	xviii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
1.1 Historique sur les nanotubes de carbone.....	3
1.2 Catégories des nanotubes de carbone	4
1.2.1 Les nanotubes de carbone mono-paroi	4
1.2.2 Les nanotubes de carbone double-paroi.....	6
1.3 Propriétés des nanotubes de carbone	6
1.3.1 Propriétés mécaniques.....	6
1.3.2 Propriétés électriques et thermiques.....	7
1.3.3 Propriétés optiques.....	7
1.4 Synthèse et purification des nanotubes de carbone.....	8
1.4.1 Synthèse par déposition chimique en phase vapeur.....	9
1.4.2 Synthèse par décharge d'arc électrique.....	10
1.4.3 Synthèse par ablation laser.....	11
1.4.4 Purification des nanotubes de carbone.....	12
1.5 Dispersion des nanotubes de carbone.....	13
1.5.1 Dispersion covalente.....	14
1.5.2 Dispersion non covalente.....	14
1.6 Modes de stabilisation des nanotubes de carbone.....	15
1.6.1 Stabilisation stérique.....	16
1.6.2 Stabilisation électrostatique.....	18
1.7 Adsorption des dispersants sur la surface des nanotubes de carbone.....	19
1.8 Polymérisation par RAFT.....	21

1.8.1 Mécanisme.....	22
1.8.2 Avantages et inconvénients.....	23
1.9 Agents de contrôle pour la polymérisation RAFT.....	24
1.10 Structures des polymères synthétisés.....	26
CHAPITRE II	
SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF MULTIVALENT CHOLESTEROL-CONTAINING CARBON NANOTUBES IN APOLAR ORGANIC SOLVENTS	27
2.1 Résumé.....	28
2.2 Abstract.....	29
2.3 Introduction.....	30
2.4 Results and Discussion	33
2.5 Conclusion	50
2.6 Acknowledgements.....	51
CHAPITRE III	
CONCLUSION.....	52
ANNEXE	
INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES POUR SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF MULTIVALENT CHOLESTEROL-CONTAINING CARBON NANOTUBES IN APOLAR ORGANIC SOLVENTS	55
Références.....	145

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
1.1 Structure mono-paroi (SWNT) (a) et double-paroi (MWNT) (b) des CNTs	4
1.2 Représentation schématique d'un feuillet de graphène (A) et (B),(C), (D) types de nanotubes après attribution de m , n et Θ	5
1.3 Modification chimique de surface des MWNT suivie de la polymérisation par le MMA	8
1.4 Réacteur permettant la synthèse des nanotubes suivant le procédé HIPCO	9
1.5 Synthèse des SWNT par décharge d'arc électrique	10
1.6 Synthèse des CNT par la méthode d'ablation laser	11
1.7 Séparation des SWNT/DWNT par centrifugation à vitesse de rotation extrêmement élevée	13
1.8 Potentiel caractérisant l'interaction entre deux nanotubes de carbone rapprochés par rapport à la distance qui les sépare	14
1.9 Exemples de stabilisations colloïdales	15
1.10 Variation du potentiel d'interaction en fonction de la distance selon le solvant.....	17
1.11 Potentiel d'interaction par rapport à la distance D selon la théorie de DLVO	19
1.12 Adsorption des polymères sur une surface selon la théorie de De Gennes	21
1.13 Mécanisme de la polymérisation RAFT	23
1.14 Ordre de stabilité des différents type d'agents RAFT compatibles aux différentes familles de monomère	25
2.1 Chemical structure of the dispersants and schematic illustration of a CNT stabilized in solution with an adsorbed dispersant (color-coded following the chemical structure colors)	34

2.1	Conformation of pyrene (A – C) and cholesterol (B-D) adsorbed on graphene, as calculated by molecular simulation	35
2.2	Dispersion of MWCNTs (0.5 g / L) in isooctane using the dispersant (CEM) _{11-b} -(EHA) ₇ (concentration in g/L indicated on the corresponding vial). The dispersion is stable for C _{stability} = 0.8 g/L of dispersant	38
2.3	Adsorption isotherms on MWNTs (0.5 g/L) (A) : CEM _{17-co} -EHA ₆ in various solvents. (B) : comparison of various dispersants in isooctane	42
2.4	Microscopy images for the dispersion of SWNT(0.5g/L) in isooctane stabilized with the dispersant CEM _{11-b} -EHA ₇ (2 g/L)A. Typical AFM image showing three z-scan analysis of the lines labelled 1, 2 and 3. B. Typical AFM image of the same dispersion after treatment at 400°C. C. SEM image of the dispersion dried.D. TEM image of the dispersion.....	45
2.2	Schematic representation of the CNT encapsulation by P(HEMA) by an inverse emulsion process	48
2.5	TEM images for the dispersion of MWNT(50 mg,0.5g/L) stabilized by CEM _{11-b} -EHA ₇ (10mg, 1 g/L) after encapsulation by poly(HEMA). A : 50 mg HEMA solvent : isooctane, B : 75 mg HEMA, solvent isooctane, C: 100 mg HEMA, solvent : dodecane D : 75 mg HEMA added in batch (the continuous film on top is the lacey part of the grid)	48
A.1	Numbering scheme for the monomer CEM	57
A.2	Numbering scheme for the copolymers	58
A.3	Process for the CNT encapsulation in organic medium.....	65
A.4	¹ H NMR spectrum of the statistical copolymer (CEM) _{17-co} -(EHA) ₆	67
A.5	¹ H NMR spectrum of the statistical copolymer (CEM) _{6-co} -(EHA) ₁₄	68
A.6	¹ H NMR spectrum of the statistical copolymer (CEM) _{30-co} -(EHA) ₅	69
A.7	¹ H NMR spectrum of the statistical copolymer (CEM) ₃₅	70
A.8	¹ H NMR spectrum of the block copolymer (CEM) _{11-bloc} -(EHA) ₇	71
A.9	¹ H NMR spectrum of the block copolymer (CEM) _{4-bloc} -(EHA) ₁₂	72

A .10 ^1H NMR spectrum of the star copolymer (CEM) ₄ -b-(EHA) ₁₂	73
A .11 ^1H NMR spectrum of the star copolymer (CEM) ₁₁ -b-(EHA) ₇	74
A.12 ^{13}C NMR of the copolymer (CEM) ₁₇ -co-(EHA) ₆ – Zoom of the aliphatic carbons section.....	75
A.13 ^{13}C NMR of the copolymer (CEM) ₁₇ -co-(EHA) ₆ . Zoom of 40-80 ppm region	76
A.14 ^{13}C NMR spectrum cutting of the copolymer (CEM) ₁₇ -co-(EHA) ₆ . Zoom of the unsaturated carbons region	77
A.15 GPC chromatogram for dispersant CEM ₃₅	78
A.16 GPC chromatogram for dispersant (CEM) ₁₁ -bloc-(EHA) ₇	79
A.17 GPC chromatogram for dispersant (CEM) ₄ -bloc-(EHA) ₁₂	80
A.18 GPC chromatogram for dispersant (CEM) ₃₀ -co-(EHA) ₅	81
A.19 GPC chromatogram for dispersant (CEM) ₆ -co-(EHA) ₁₄	82
A.20 GPC chromatogram for dispersant (CEM) ₁₇ -co-(EHA) ₆	83
A.21 Size distribution of CEM ₄ -b-EHA ₁₂ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering.....	84
A.22 Size distribution of CEM ₁₁ -b-EHA ₇ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering.....	85
A.23 Size distribution of CEM ₁₇ -co-EHA ₆ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering	86
A.24 Size distribution of CEM ₃₀ -co-EHA ₅ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering	87
A.25 Size distribution of CEM ₃₅ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering	88
A.26 Size distribution size of Star CEM ₁₁ -b-EHA ₇ in THF 1g/L by dynamic light scattering	89

A.27 Size distribution size of Star CEM ₄ -b-EHA ₁₂ in THF 1g/L by dynamic light scattering	90
A.28 Atomic force microscopy picture of the copolymer star-CEM ₁₁ -b-EHA ₇ deposited on MICA by spin-coating a solution (3 g/L in THF). The particle size is 32 nm ($\sigma = 12$ nm) as measured on 130 particles	91
A.29 Dispersion of MWNTs (0.5 g / L) (A) in isooctane and SWNT (0.5 g / L) (B) in THF with 0.1 g / L; 0.2g / L ;0.4 g / L; 0.6g / L ;0.8g / L; 1.0g / L; 1.2g / L ; 1.6g/L; 2.0 g/L of polymeric dispersant (CEM) ₁₁ -b-(EHA) ₇	92
A.30 (A) Dispersion of MWNTs (0.5 g /L) in isooctane with polymeric dispersant (CEM) _{17-co} -(EHA) ₆ ; (B) and (C) redispersion of MWNT of (A) after the removing excess dispersant by centrifugation	93
A.31 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 5 minutes	94
A.32 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 10 minutes	95
A.33 Histogram of the SWNT lengths measured by AFM (n = 128 tubes). The conditions correspond to Figure S31. The curve is a fit of the distribution by a log-normal distribution	96
A.34 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 15 minutes	97
A.35 Histogram of the SWNT lengths measured by AFM (n = 62 tubes). The conditions correspond to Figure A34. The curve is a fit of the distribution by a log-normal distribution	98
A.36 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image.....	99
A.37 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image.....	100

A.38 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image.....	101
A.39 SEM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM ₁₁ -b-EHA ₇ (2 g/L) dip-coated on glass	102
A.40 Picture of a glass slide dip-coated in an SWNT dispersion in isooctane..	103
A.41 Adsorption isotherms of MWNT dispersed with CEM ₁₁ -b-EHA ₇ in isooctane and in THF	117
A.42 Adsorption isotherms of MWNT dispersed with (CEM) ₄ -b-(EHA) ₁₂ in isooctane and in THF	118
A.43 Adsorption isotherm of polymer (CEM) ₄ -b-(EHA) ₁₂ in isooctane : comparison of MWNT and SWNT	119
A.44 Adsorption isotherm of CNTs with star polymers in THF : comparison MWNT and SWNT.....	120
A.45 Raman spectrum of SWNT dispersions in THF with various amount of CEM ₁₁ -b-EHA ₇ dispersant	121
A.46 SWNT dry no dispersant no THF	122
A.47 SWNT dispersed in THF no dispersant	123
A.48 SWNT dispersed in (CEM) ₁₁ -bloc-(EHA) ₇ (0.1g/L) / THF	124
A.49 SWNT dispersed in (CEM) ₁₁ -bloc-(EHA) ₇ (0.4g/L) / THF	125
A.50 SWNT dispersed in (CEM) ₁₁ -bloc-(EHA) ₇ (1.0g/L) / THF	126
A.51 SWNT dispersed in (CEM) ₁₁ -bloc-(EHA) ₇ (2.0g/L) / THF	127
A.52 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)	128
A.53 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)	129

A.54 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)	130
A.55 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)	131
A.56 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)	132
A.57 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)	133
A.58 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)	134
A.59 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)	135
A.60 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)	136
A.61 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)	137
A.62 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)	138
A.63 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)	139
A.64 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)	140
A.65 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)	141
A.66 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)	142

A.67 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)	143
A.68 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3).....	144

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
2.1 Polymers prepared for this study. The reaction was performed in dioxane (70 ° C, 6 hours)	36
2.2 Polymer concentration, $C_{\text{stability}}$, necessary to stabilize a dispersion for CNT (0.5 g/L) in various solvents.....	39
2.3 Characteristic values of adsorption isotherms.....	41
2.4 Influence of the concentration of CEM _{11-b} -EHA ₇ on the positions of the RBM band.....	47
A.1 Amounts of each reagent used for the copolymer synthesis	59
A.2 Various concentrations of dispersants containing 5mg of CNT in 10 mL of organic solvents.....	61
A.3 Experimental conditions for the encapsulation and thickness of the polymer coating measure by TEM (see corresponding Figures).....	65
A.4 Adsorption isotherm measurement with MWNT / (CEM) _{17-co} -(EHA) ₆ in isooctane (MWNT = 1 g/L).....	104
A.5 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{17-co} -(EHA) ₆ in toluene (MWNT = 0.5 g/L)	105
A.6 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{17-co} -(EHA) ₆ in THF (MWNT = 1 g/L).....	106
A.7 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{11-b} -(EHA) ₇ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L).....	107
A.8 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{11-b} -(EHA) ₇ in THF (MWNT = 0.5 g/L).....	108
A.9 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{4-b} -(EHA) ₁₂ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L).....	109
A.10 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) _{4-b} -(EHA) ₁₂ in THF (MWNT = 0.5 g/L).....	110

A.11 Adsorption isotherm measurement with SWNT/ (CEM) ₄ - <i>b</i> -(EHA) ₁₂ in isooctane (SWNT = 0.5 g/L)	111
A.12 Adsorption isotherm measurement with SWNT/ star (CEM) ₁₁ - <i>b</i> -(EHA) ₇ in THF (SWNT = 0.5 g/L)	112
A.13 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ star (CEM) ₁₁ - <i>b</i> -(EHA) ₇ in THF (MWNT = 0.5 g/L)	113
A.14 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM) ₃₅ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)	114
A.15 Adsorption isotherm measurement with MWNT/(CEM) ₆ -co-(EHA) ₁₄ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)	115
A.16 Adsorption isotherm measurement with MWNT/(CEM) ₃₀ -co-(EHA) ₅ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)	116
A.17 Relative intensity of the various bands	121

LISTE DES ABREVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFM	Atomic Force Microscopie
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CNI	Carbon Nanotech Inc
CNT	Carbon Nanotube
CVD	Chemical Vapor Deposition
CEM	Cholesteryloxycarbonyl-2-hydroxymethacrylate
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
Cm	Centimètre
DFT	Density Functional Theory
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek
DMF	Diméthylformamide
DWNT	Double Walled Nanotube
DLS	Dynamic Light Scattering
EHA	2-Ethyl Hexyl Acrylate
HCl	Acide Chloridrique

HPLC	High-Performance Liquid Chromatographie
HiPCO	High Pressure dismutation of CO
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylate
GPC	Gel Permeation Chromatography
GPa	Gigapascal
k_b	Boltzmann constant
K	Kelvin
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
MET	Microscopie Électronique à Transmission
MWNT	Multi Walled Nanotube
NMP	N-Methyl-2-pyrrolidone
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization
Na_2SO_4	Sulfate de sodium
P(HEMA)	Poly(2-Hydroxyethylmethacrylate)
PH	Potentiel Hydrogène
PDI	Polydispersity Index
RBM	Radial Breathing Mode

RMN ¹³ C	Résonance Magnétique Nucléaire du carbone 13
RMN ¹ H	Résonance Magnétique Nucléaire du proton
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
SEM	Scanning Électron Microscopy
SWNT	Single Walled Nanotube
S	Seconde
TPa	Terapascal
THF	Tétrahydrofurane
W/mK	Watt/mégakelvin
W	Watt

RÉSUMÉ

Depuis leur mise en évidence par Ijima en 1991, les nanotubes de carbone (CNT) ont connu de nombreux succès en raison de leurs performances mécaniques, électriques et thermiques exceptionnelles. Ils ont donc suscité un engouement important dans les laboratoires de recherche grâce à la richesse qu'ils pouvaient apporter dans le domaine de la chimie, de la biochimie, de la biologie, de l'électrochimie et de l'électronique. La mise en évidence de ces propriétés nécessite cependant de pouvoir isoler les CNT, raison pour laquelle il est très important de les disperser, en raison de leur très grande insolubilité dans tous les solvants. Cette dispersion des CNT pourrait favoriser la préparation de nanocomposites respectueux de l'environnement. Nombreuses sont les méthodes de dispersion reposant sur la stabilisation des CNT par des copolymères, mais rares sont les études qui se concentrent sur la détermination des forces colloïdales mises en jeu, un des paramètres clés de la dispersion. Grâce à ce phénomène de forces colloïdales, la dispersion des CNT devient un art où la stabilité colloïdale doit être contrôlée et assurée. Dans ce travail, nous avons développé plusieurs type de copolymères préparés par polymérisation par transfert de chaîne de type addition et fragmentation, appelée polymérisation RAFT en utilisant des monomères tels que le cholesteryloxycarbonyl-2-hydroxyméthacrylate (CEM) et l'éthylhexylacrylate (EHA) pour la dispersion des CNT en milieu organique. Grâce à la détermination des isothermes d'adsorption, le mécanisme d'adsorption a été éclairci. Au vu des résultats d'adsorption, des dispersions concentrées et sans agrégats de CNT ont été effectuées pouvant permettre de développer des matériaux à base de CNT biocompatibles et respectueux de l'environnement. Le monomère CEM contenant du cholestérol a été sélectionné car nous avons pu démontrer par simulation de dynamique moléculaire que la mobilité du cholestérol était fortement affectée par la présence des CNT. Et d'après les calculs effectués sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), nous avons démontré que le cholestérol était fortement ancré sur la surface des CNT. Le monomère EHA, quant à lui, a été choisi car il forme des polymères solubles dans les solvants organiques choisis.

Comme le dispersant a été préparé par polymérisation RAFT, il a été possible de préparer des copolymères à blocs avec un autre monomère lorsque le dispersant était déjà adsorbé à la surface des CNT. Le procédé consiste à encapsuler les nanotubes de carbone dispersés dans une polymérisation en émulsion inverse. Un copolymère séquencé est ainsi formé par l'extension du dispersant avec un bloc qui est insoluble dans le solvant de polymérisation. Nous présentons donc ici une méthode directe

d'encapsulation qui ne nécessite pas de modification covalente de la surface des CNT. Cette technique est avantageuse car elle préserve ainsi les propriétés thermiques, électriques et mécaniques essentielles des CNT.

Mots clés : nanotubes de carbon (CNT); dispersion; polymérisation RAFT; cholesteryloxycarbonyl-2-hydroxymethacrylate (CEM) ; ethylhexylacrylate (EHA) ; isotherme d'adsorption; encapsulation.

INTRODUCTION

Le chapitre 1 sera amorcée par une historique sur les nanotubes de carbone (CNT), suivie de leurs différentes catégories. Par la suite, les propriétés mécaniques, électriques, et thermiques des CNT seront également abordées car ces propriétés très intéressantes des CNT font l'objet d'engouement en recherche scientifique. Ceux-ci peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes à savoir la déposition chimique en phase vapeur, la décharge d'arc électrique et l'ablation laser. Toutes ces méthodes de synthèse seront présentées.

L'exploitation des propriétés des CNT nécessite parfois de les disperser en milieu aqueux ou organique par des polymères ou des tensioactifs dans l'optique de préparer des nanocomposites. Nos travaux durant ce projet ont été axés sur les dispersions non covalentes en milieu organique (isooctane, toluène, THF). La connaissance des interactions qui entrent en compte entre les nanoparticules est un facteur clé de la stabilisation des CNT dispersés. La stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique, qui sont les principaux modes de stabilisation des CNT, seront présentées. Le phénomène d'adsorption sera évoqué afin de pouvoir expliquer le taux de saturation du dispersant sur la surface des CNT par le tracé des isothermes d'adsorption.

Une partie de notre travail a également été axé sur l'encapsulation des CNT dispersés par une polymérisation en émulsion inverse de type RAFT, qui est une polymérisation par transfert de chaîne réversible d'addition - fragmentation.

Dans ce document, les abréviations usuelles CNT, SWNT, et MWNT ont été utilisées pour nommer respectivement les *carbon nanotubes*, les *single-wall nanotubes*, et les *double-wall nanotubes*.

CHAPITRE I

1.1 Historique sur les nanotubes de carbone

Avant 1985, les seules formes cristallines connues du carbone étaient le graphite et le diamant. En 1985, une nouvelle forme de carbone appelée fullerène C₆₀ fut découverte par Smalley, Curl et Kroto^[1], découverte qui fut couronnée par l'obtention du prix Nobel de chimie en 1996. L'histoire des CNT débute donc par la découverte de ces fullerènes C₆₀, molécules constituées uniquement de 60 atomes de carbone organisés sur des sommets d'un polyèdre régulier ayant des faces hexagonales et pentagonales.

La découverte du fullerène C₆₀ a été une avancée importante pour la mise en évidence de l'existence des CNT. Dans de nombreux articles scientifiques, la paternité de cette découverte est souvent attribuée à Iijima en 1991^[2]. Or, des travaux antérieurs avaient déjà révélé l'existence de ces nanomatériaux. C'est en 1952, en effet, que les premières images de CNT avaient été observées par microscopie électronique à transmission par Radushkevich et Lukyanovich dans un journal soviétique^[3]. Mais, en raison de la Guerre Froide, le journal n'a pas connu de diffusion dans les pays occidentaux.

Plus tard, en 1976, les travaux d'Oberlin et al. rapportaient des images des fibres obtenues par déposition chimique en phase vapeur (CVD)^[4]. La mise en évidence effective des CNT a été l'oeuvre d'Iijima^[2] en 1991 grâce à l'observation par microscopie électronique des structures tubulaires de fullerène provenant de la synthèse de carbone sous forme de C₆₀ par le procédé de décharge d'arc électrique. Afin de pouvoir étudier les propriétés de ces nanomatériaux, il était indispensable de les avoir sous des morphologies bien précises. C'est ainsi qu'en 1993, les travaux de

Iijima^[5] et Bethune^[6] mettent en exergue la découverte des nanotubes de carbones mono-parois par la méthode de décharge d'arc électrique.

Ces nanomatériaux partiellement responsables de l'essor des nanotechnologies sont généralement présentés comme produits miracles du XXI^{ème} en raison de leurs propriétés électriques et mécaniques intéressantes, d'où l'intérêt suscité auprès de nombreux chercheurs en laboratoire dans des domaines aussi divers que la chimie, la biologie, l'électrochimie, l'électronique, la médecine...

1.1 Catégories des nanotubes de carbone

Les CNT peuvent être classés en deux catégories, à savoir les SWNT et MWNT. Les figures 1.1(A) et 1.1(B) ci-dessous représentent respectivement ces deux catégories :

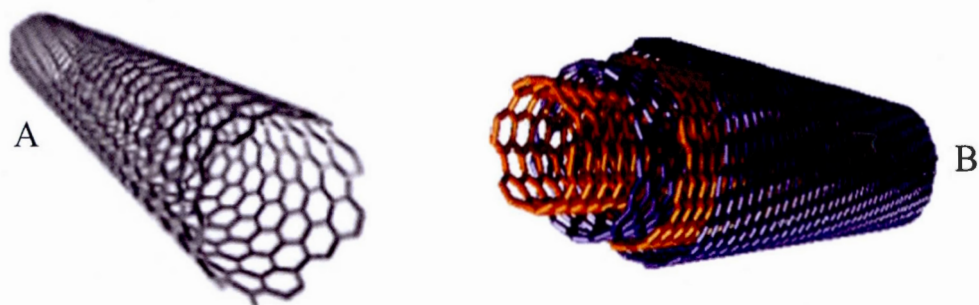


Figure 1.1 Structure mono-paroi (SWNT) (A) et double-paroi (MWNT) (B) des CNTs (d'après les références^[2,5,6]).

1.2.1 Les nanotubes de carbone mono-paroi

Cette catégorie de nanotube est souvent schématisée sous forme d'un feuillet de graphène enroulé sur lui même et se présentant sous forme de demi-sphère tout en gardant les atomes de carbone dans une disposition sp^2 . Le nanotube se présente donc sous forme d'hélice, ceci à cause de la conformation du feuillet de graphène^[7].

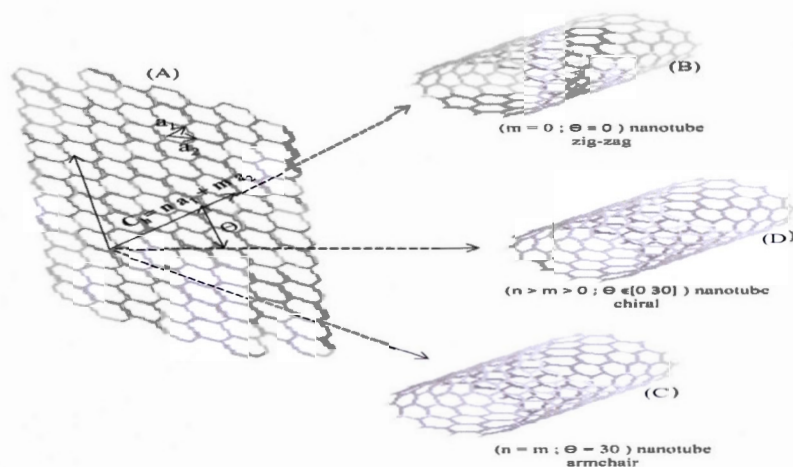


Figure 1.2 Représentation schématique d'un feuillet de graphène (A) et (B), (C), (D) types de nanotubes après attribution de m , n et Θ (adaptée de la référence [7]).

La représentation schématique d'un feuillet de graphène comme le montre la figure 1.2A ci-dessus est définie à partir de deux vecteurs directeurs a_1 et a_2 qui déterminent le vecteur de chiralité C_h et de deux entiers m et n . On définit le vecteur C_h ^[7-9] comme

$$C_h = n a_1 + m a_2 \quad (1.1)$$

Soit Θ l'angle formé par le vecteur C_h et le vecteur directeur a_2 . Si $m = 0$ et $\Theta = 0^\circ$ le nanotube (SWNT) présente une conformation zig-zag. Si $n > m > 0$, et Θ est compris entre 0° et 30° , le SWNT présente une conformation chirale. Si $m = n$ et $\Theta = 30^\circ$ degré, le SWNT présente une conformation dite 'armchair'.

1.2.2 Les nanotubes de carbone double-paroi

Schématiquement représenté à la figure 1.1, cette catégorie de nanotubes est généralement constituée d'un grand nombre de feuilles de graphène qui s'emboîtent les uns sur les autres. Nous avons généralement deux prototypes de MWNT, à savoir le prototype poupée russe et le prototype parchemin. Le prototype poupée russe consiste en l'emboîtement de plusieurs feuilles de graphène, tandis que le prototype parchemin l'est par une seule feuille de graphène dont l'enroulement se fait plusieurs fois sur elle-même.

1.3 Propriétés des nanotubes de carbone

Grâce à leurs propriétés très intéressantes, les CNT font l'objet d'engouement en recherche scientifique en raison de la richesse qu'ils peuvent apporter dans les domaines tels que la chimie, la biochimie, la médecine, la biologie et l'électronique. Parmi ces propriétés, nous pouvons en citer qui sont mécaniques, électriques et thermiques.

1.3.1 Propriétés mécaniques

Les CNT ont des propriétés mécaniques variables dépendamment du type: les MWNT présentent une plus grande résistance mécanique que les SWNT. Grâce à leur élasticité intéressante les nanotubes de carbone subissent la majorité des déformations sans rupture. Ils présentent des modules de Young très élevés (autour de 1 TPa pour les SWNT^[9], 1,2 TPa pour les MWNT^[10]) et bien plus élevés que celui de l'acier le plus résistant qui est de l'ordre de 0,2 TPa. Au regard de ces propriétés, les nanotubes peuvent être utilisés pour renforcer les matériaux afin de leur procurer une bonne performance mécanique. On peut donc comprendre qu'en aéronautique, l'intérêt pour ces nanomatériaux soit prononcé.

1.3.2 Propriétés électriques et thermiques

Les propriétés électriques varient en fonction du type de nanotube. Les SWNT possèdent des propriétés électriques supérieures à celles des MWNT en raison des moins bonnes interactions entre les feuillets de graphène pour les MWNT^[11]. Les SWNT présentent également une haute conductivité (de l'ordre de 3×10^4 S/cm)^[12] supérieure à la conductivité du silicium égale à $2,52 \times 10^{-2}$ S/cm et inférieure à celle du cuivre qui est $59,6 \times 10^4$ S/cm. La mobilité électronique est élevée dans les SWNT car les électrons peuvent migrer 'en ligne droite' le long du squelette carboné. On peut dire que le SWNT agit comme une autoroute pour le transport électronique.

En ce qui concerne les propriétés thermiques, les CNT présentent une très bonne conductivité thermique de l'ordre de $6-20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ^[13] et peuvent être utilisés dans certains matériaux pour améliorer leur conductivité thermique. Leur conductivité thermique peut parfois être proche de celle du diamant qui est de l'ordre de $20 \text{ W.cm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ^[13].

1.3.3 Propriétés optiques

Les CNT sont classés parmi les matériaux les plus sombres avec un indice de réflexion de 0,045%, ils sont 30 fois plus sombre que le carbone, et favorisent une absorption de 99,9% de la lumière qu'ils reçoivent. Cette absorption est 3 fois supérieure à celle que pourrait absorber l'alliage nickel-phosphore auparavant connu comme matériau le plus sombre^[14]. Ces propriétés optiques des CNT pourraient être intéressantes dans le secteur militaire, de la communication et de l'énergie.

Comme autres propriétés, nous pouvons énumérer également les propriétés chimiques ou nous remarquons l'absence de réactivité chimique des CNT. Néanmoins, la fonctionnalisation chimique modifie la nature de la surface des CNT et introduit des défauts de type sp^3 . Cette modification résulte en l'altération des propriétés

thermiques, électriques et optiques des CNTs. Dans la figure 1.3, les MWNT sont fonctionnalisés par un bromure organique, qui sert d'armorceur radicalaire pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA).

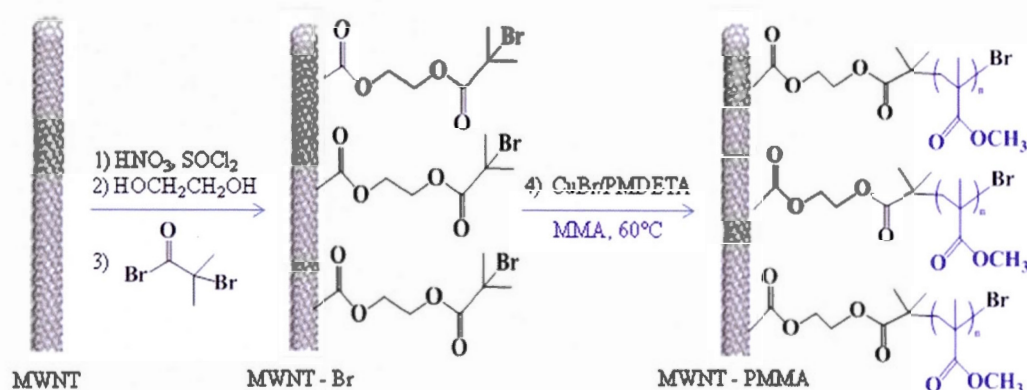


Figure 1.3 Modification chimique de surface des MWNT suivie de la polymérisation par le MMA (adaptée de la référence^[15]).

1.4 Synthèse et purification des nanotubes de carbone

De nos jours, il existe de multiples méthodes de synthèse des CNT. L'utilisation du carbone comme origine de la méthode est inévitable et, dépendamment du type de nanotubes à synthétiser, on peut utiliser des catalyseurs métalliques et une source d'énergie. Parmi les méthodes de synthèse, certaines sont inhabituelles à savoir la torche à plasma ^[16,17], la pyrolyse solide^[18], l'utilisation du four solaire^[19]. La déposition chimique en phase vapeur (CVD), la décharge d'arc électrique et l'ablation laser qui sont les méthodes les plus couramment utilisées seront décrites dans les prochaines sections. En fin de synthèse des CNT, on note toujours la présence d'impuretés telles que des impuretés carbonées et des particules de catalyseur métallique. Dans les impuretés carbonées, on trouve généralement les carbones amorphes, les fullerènes et des nanoparticules de carbone.

1.4.1 Synthèse par dépôt chimique en phase vapeur

La déposition chimique en phase vapeur (CVD) est une méthode de synthèse des CNT qui se fait à des températures oscillant entre 600 °C et 1000 °C en présence de catalyseurs métalliques^[20,21]. Par cette technique, le procédé HIPCO (*High Pressure dismutation of CO*) permet la synthèse des nanotubes mono-paroi de très haute pureté. La synthèse a lieu en phase gazeuse par décomposition d'une source de carbone (monoxyde de carbone) à la surface des particules de catalyseurs métalliques constituées de complexes de fer tels le $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Le monoxyde de carbone subit une réduction catalytique suivie d'une diffusion des atomes de carbone qui se sont formés soit à la surface soit dans les particules de catalyseur. La formation des nanotubes de carbone aura lieu par précipitation et réarrangement des atomes de carbone sur le catalyseur. Par ce procédé, on obtiendra des nanotubes de carbone avec une grande distribution de diamètres. Ces derniers contiendront des quantités résiduelles de catalyseur importantes sous forme de particules enchassées dans le squelette carboné. La figure 1.4 ci-dessous présente un réacteur de synthèse des nanotubes de carbone par le procédé HiPCO.

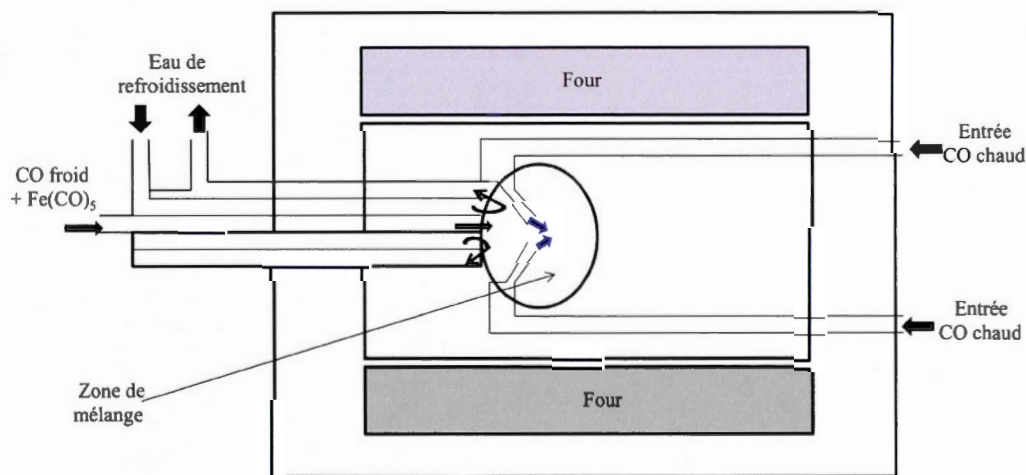


Figure 1.4 Réacteur permettant la synthèse des nanotubes suivant le procédé HIPCO (adapté de la référence^[22]).

1.4.2 Synthèse par décharge d'arc électrique

La décharge d'arc électrique a été présentée par Iijima en 1991^[2] comme première méthode de production des CNT à haute température. Le procédé est constitué d'une enceinte à vide, d'un générateur de courant continu, d'une cathode en graphite et d'une anode composée de graphite et de catalyseur constitué d'éléments de métaux de transitions (Fe, Ni, Co...). Après connection du courant et création d'arc électrique entre les deux électrodes sous atmosphère inerte (argon ou hélium), on assiste à une décharge électrique entre les électrodes. Ceci provoque une augmentation de la température des électrodes autour de 6000°C et donne lieu à la sublimation du carbone. L'anode se consume et se convertit en plasma. Par la suite, on note un phénomène de transport de matière de l'anode vers la cathode par le plasma, ce qui favorise, à plusieurs emplacements un dépôt constitué, entre autres, de nanotubes de carbone^[23,24]. Les nanotubes obtenus seront de type SWNT lorsque l'anode est constituée de graphite et de catalyseur, et de type MWNT en l'absence de catalyseur sur l'anode constituée de graphite. La figure 1.5 ci-dessous est une représentation schématique de la synthèse des SWNT par décharge d'arc électrique.

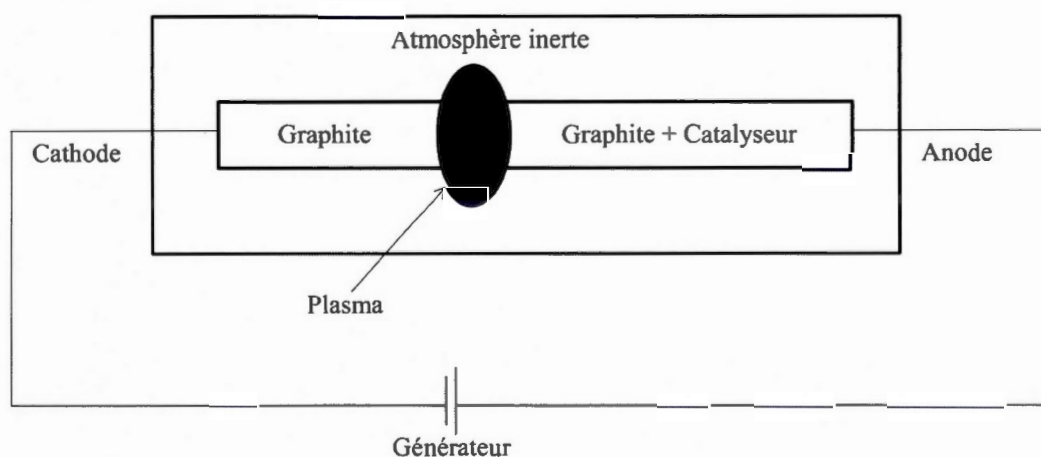


Figure 1.5 Synthèse des SWNT par décharge d'arc électrique (adaptée de la référence ^[25]).

1.4.3 Synthèse par ablation laser

La synthèse des premiers nanotubes de carbone par cette méthode a été réalisée en 1995 par Smalley et al. ^[26] Elle est basée sur l'évaporation du graphite grâce à l'irradiation laser dans un tube en quartz à température élevée pouvant atteindre 1200°C sous atmosphère d'argon ou d'hélium^[27]. Les nanotubes de carbone seront produits par flux de gaz sous l'effet du faisceau laser. En présence d'une association de type graphite plus catalyseur métallique (Ni, Co...), les SWNT seront obtenus et en l'absence de catalyseur sur le graphite, les MWNT sont produits. La figure 1.6 ci-dessous schématise la synthèse par ablation laser.

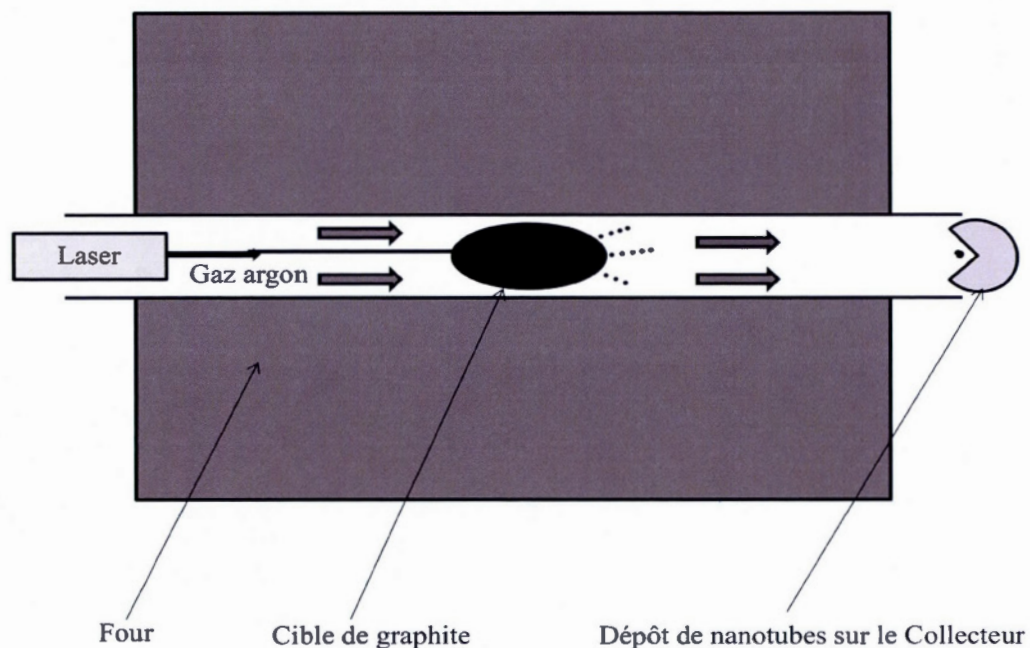


Figure 1.6 Synthèse des CNT par la méthode d'ablation laser (adaptée de la référence ^[27]).

1.4.4 Purification des nanotubes de carbone

Des techniques ont été mises sur pied afin de faire face aux impuretés mineures inutilisables provenant de la synthèse des CNT, à savoir un chauffage à température élevée ^[28] ou une oxydation en milieu acide.^[29,30] Par ailleurs, les tailles et les parois des SWNT dans une même espèce ne sont pas souvent les mêmes. Les travaux de Hersam et al^[31,32] ont permis de mettre en oeuvre des techniques d'isolation des CNT par centrifugation à vitesse de rotation extrêmement élevée afin d'obtenir une isolation suivant leur type électronique et leur paroi. Cette technique permet d'isoler les SWNT ayant une très grande pureté. La représentation de la figure 1.7 cidessous montre un exemple d'isolation des SWNT semi-conducteurs et métalliques et des nanotubes double parois (DWNT) . En (A), la séparation a été effectuée entre un SWNT et un DWNT; en (C), la séparation entre un SWNT métallique et un SWNT semi-conducteur; et (B) et (D) montrent les spectres d'absorption optique obtenu à partir des nanotubes de carbone isolés. Quatre bandes de nanotubes sont identifiées dans chaque séparation et correspondent aux SWNT semi-conducteurs, SWNT métalliques, DWNT semi-conducteurs et DWNT métalliques, indiquées en rouge, vert, violet et bleu respectivement.

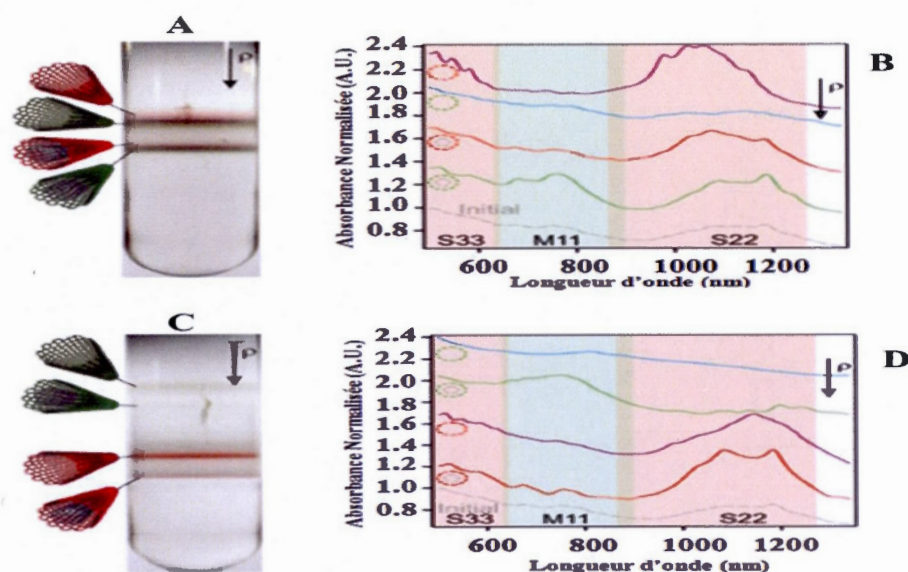


Figure 1.7 Séparation des SWNT/DWNT par centrifugation à vitesse de rotation extrêmement élevée (adaptée de la référence ^[31]).

1.5 Dispersion des nanotubes de carbone

Les CNT sont souvent utilisés dans la fabrication de matériaux composites, et ce, en raison de leurs propriétés remarquables citées plus haut. Cependant cette application nécessite une désaggrégation des CNT. Afin de pouvoir les séparer, il est souvent nécessaire de les disperser en milieu organique ou aqueux en utilisant des polymères ou des tensioactifs comme dispersants. En raison de la grande propension des nanotubes à s'agglomérer, la stabilisation au sens colloïdal de la dispersion est souvent difficile. Le potentiel d'interaction entre deux SWNTs a été dérivé mathématiquement en utilisant pour modèle l'interaction entre deux structures graphitiques^[33]. Les interactions de van der Waals sont capturées dans un potentiel de Lennard Jones axé sur chacun des atomes (Figure 1.8). Pour une distance inférieure à 2 nm entre deux nanotubes, un potentiel attractif est observé avec un puits de potentiel très profond de 40 $k_B T$ situé à quelques nanomètres de la surface de

contact. Le problème est donc d'empêcher l'approche de deux nanotubes à une distance de plus de deux nanomètres afin de mieux les disperser..

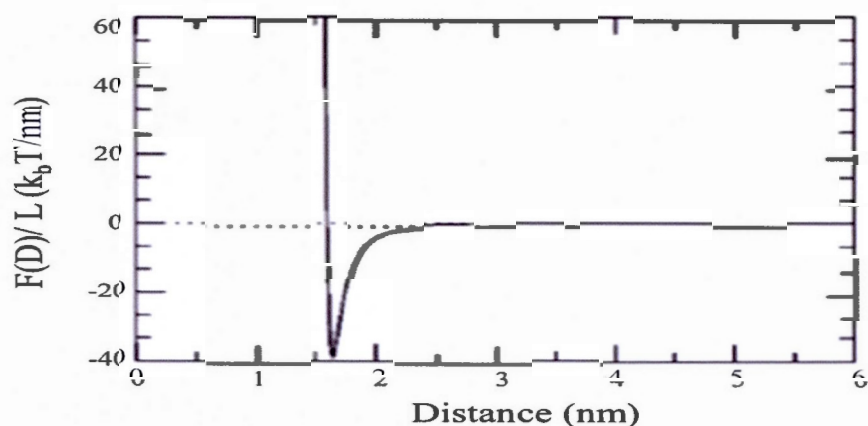


Figure 1.8 Potentiel caractérisant l'interaction entre deux nanotubes de carbone rapprochés par rapport à la distance qui les sépare (adapté de la référence ^[34]).

1.5.1 Dispersion covalente

Dans de nombreux travaux, une couche protectrice est greffée de manière covalente (fonctionnalisation chimique des CNT) en transformant les carbones sp^2 en carbones sp^3 ^[15]. Cette méthode, bien que facilitant la dispersion des nanotubes dans des solvants (par des polymères par exemple), présente un inconvénient majeur, car on assiste généralement à une perte des propriétés essentielles du matériau.

1.5.2 Dispersion non covalente

Dans d'autres travaux, les CNT ont été dispersés de façon non covalente en utilisant des tensioactifs (dodécylsulfate de sodium, triton X-100) en milieu aqueux. Le principe s'appuie donc sur des interactions non covalentes entre les tensioactifs et la surface des CNT^[35]. Les forces mises en jeu dans ce cas sont décrites ci-dessous. Lors de la dispersion, l'ajout des dispersants polymères à l'interface CNT-solvant

favorise une réduction de la tension superficielle afin d'assurer la stabilité de la dispersion. Dans ce cas de dispersion par des polymères, par exemple en copolymères dibloc AB, le bloc A s'adsorbera sur la surface du nanotube, puisqu'il ne présente pas d'affinité avec le solvant, tandis que le bloc B restera en solution pour favoriser une répulsion stérique entre les nanotubes, dans la mesure où il présente une affinité avec le solvant. La fonctionnalisation non covalente a été largement utilisée dans l'ensemble de nos travaux et les dispersions ont été effectuées en solvant organique (isooctane, tétrahydrofurane, toluène) par des polymères.

1.6 Modes de stabilisation des nanotubes de carbone

La connaissance des interactions qui entrent en compte entre les nanoparticules est un facteur clé de la stabilisation des CNT, car ces interactions favorisent la désagrégation entre les nanotubes de carbone. La stabilisation stérique et la stabilisation électrostatique sont les principaux modes de stabilisation des CNT (illustrée à la figure 1.9 ci-dessous) régulièrement rencontrés. Ces modes de stabilisation seront décrits dans les prochains paragraphes.

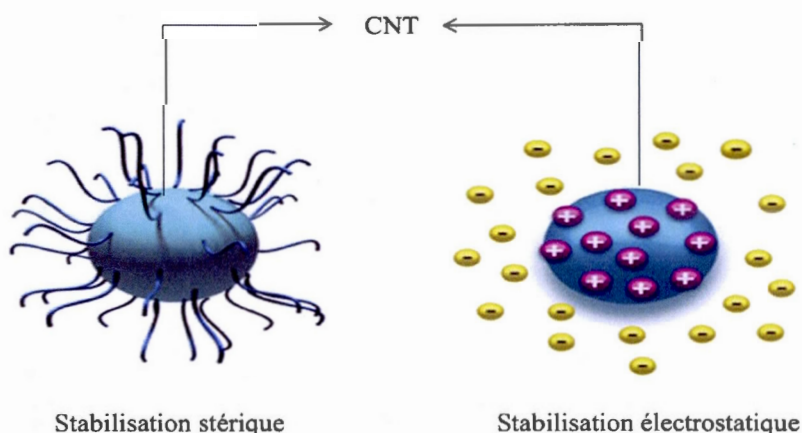


Figure 1.9 Exemples de stabilisations colloïdales (d'après la référence^[36]).

1.6.1 Stabilisation stérique

La stabilisation stérique est un moyen permettant d'éviter l'aggrégation des CNT. Elle repose généralement sur l'utilisation de macromolécules organiques non ioniques (ex: polymères) qui sont adsorbés ou greffés sur la surface des CNT, ce qui empêche l'agglomération des CNT et assure la stabilisation de la dispersion. Généralement les polymères utilisés possèdent à la fois une partie solvophobe et une partie solvophile et durant la dispersion, la partie solvophobe s'adsorbe sur la surface des CNT, tandis que la partie solvophile est dirigée vers le solvant afin de garder les nanotubes distants les uns des autres. Les forces répulsives qui sont générées lors du rapprochement de deux nanotubes sont de nature entropique (diminution du nombre de conformation des chaînes adsorbées lors de l'interpénétration des chevelures polymériques). Ces forces sont fonction du taux de recouvrement de la surface et de la nature du solvant.

Dans un bon solvant, la partie solvophile sera très soluble ce qui va favoriser une interaction entre le polymère et le solvant. Dans un mauvais solvant, le polymère tend à se replier sur lui-même, et par conséquent il ne peut jouer son rôle protecteur, et les interactions entre les nanotubes sont attractives. La transition entre bon et mauvais solvant se produit dans les conditions dites θ , pour lesquelles l'interaction polymère-polymère est égale à l'interaction polymère-solvant^[37] (figure 1.10). Par conséquent, pour une bonne protection stérique, il est nécessaire d'opérer en conditions dites de bon solvant. Pour une masse molaire donnée et un couple polymère-solvant donné, le solvant sera de bonne qualité à haute température, de mauvaise qualité à basse température. Il existe donc une température dite température θ (θ) au dessus de laquelle la stabilisation stérique se produit. Par exemple, pour le polystyrène de haute masse molaire, la température θ est de 34°C, ce qui veut dire qu'on ne peut utiliser le polystyrène pour stabiliser une dispersion dans le cyclohexane à température ambiante. Même dans des conditions de bon solvant, il est possible que la dispersion soit instable. En effet, la taille de la couche polymérique

est de l'ordre du rayon giratoire (R_g) du polymère. Par conséquent, la distance séparant deux CNT est au moins égale à $2 R_g$. Si cette distance est inférieure à deux nanomètres, alors comme le montre la figure 1.8, les nanotubes se rapprocheront suffisamment pour tomber dans le puits de potentiel et s'aggréger. Seuls les polymères de masse molaire suffisante peuvent donc être utilisés pour empêcher l'aggrégation^[38,39]. Malheureusement, si la masse molaire est trop importante, alors de nombreux phénomènes indésirables se produisent^[39] (augmentation de la viscosité, déplétion qui mène à la floculation). On voit donc que la mise en pratique de la stabilisation stérique est délicate.

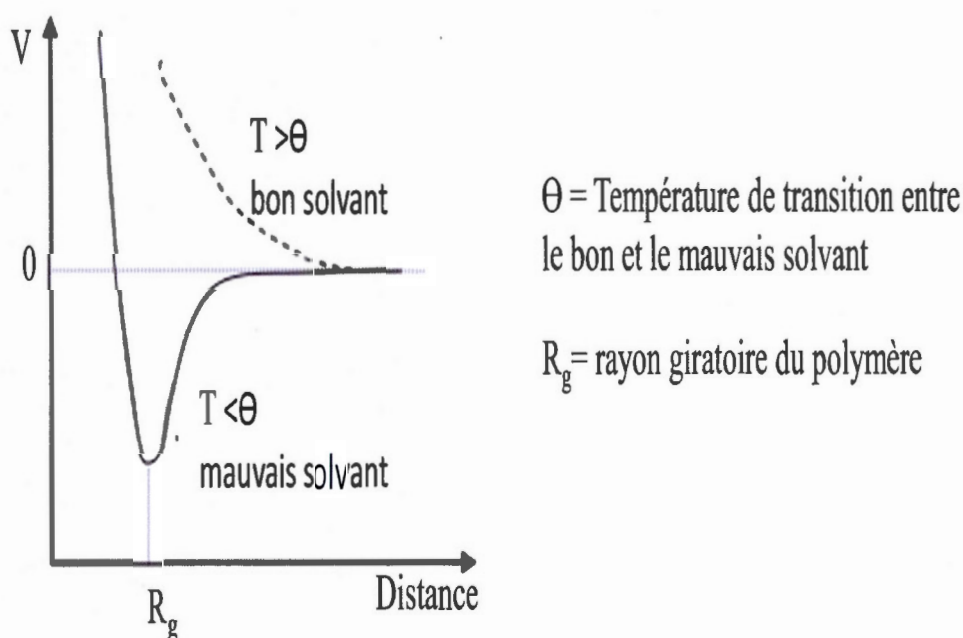


Figure 1.10 Variation du potentiel d'interaction (V) en fonction de la distance (R_g) selon la nature du solvant (adaptée de la référence ^[37]).

1.6.2 Stabilisation électrostatique

Afin d'obtenir des dispersions stables, on fait très souvent appel à des tensioactifs de nature anionique comme le dodécylsulfate de sodium en milieu aqueux. Lors du phénomène de dispersion les particules sont enrobées d'une double couche électrique favorisée par la dissociation des charges du tensioactif et des contre-ions. La distance permettant une séparation considérable des charges est donnée par la longueur de Debye notée K^{-1} qui est fonction de la concentration des différents ions présents en phase aqueuse.

D'après la théorie de Derjaguin, Landau, Verwey, et Overbeek (DLVO), la stabilité d'une particule dans une solution sera dépendante de l'énergie d'interaction totale V_T qui peut être décomposée comme suit :

$$V_T = V_A + V_R + V_B \quad (1.2)$$

où V_A est la somme des forces de l'attraction de van der Waals, V_R le potentiel de répulsion électrostatique et V_B le potentiel de répulsion de Born. Pour la répulsion de Born (V_B) l'énergie potentielle varie suivant une expression en $1/D^{12}$ (D est la distance entre les deux surfaces), il s'agit d'une interaction de très courte portée (de ± 1 Angstrom). Les potentiels V_A et V_R représentent les contributions d'attraction et de répulsion qui agissent sur une distance considérable (potentiel en $1/D^6$). C'est la somme des contributions de V_A et V_R qui permettent de prédire la stabilité des particules en solution tel que représenté à la figure 1.11 ci-dessous.

Les contributions de répulsion créent une barrière énergétique qui empêche le rapprochement des particules à une distance où les contributions attractives de van der Waals sont majoritaires. Cette barrière de potentiel dépend de la concentration du tensioactif adsorbé (potentiel ξ), de la force ionique du milieu, et de la température. À noter que le mécanisme de stabilisation électrostatique n'est prévalent qu'en milieu aqueux (alors que des solvants organiques sont utilisés dans le reste de ce travail).

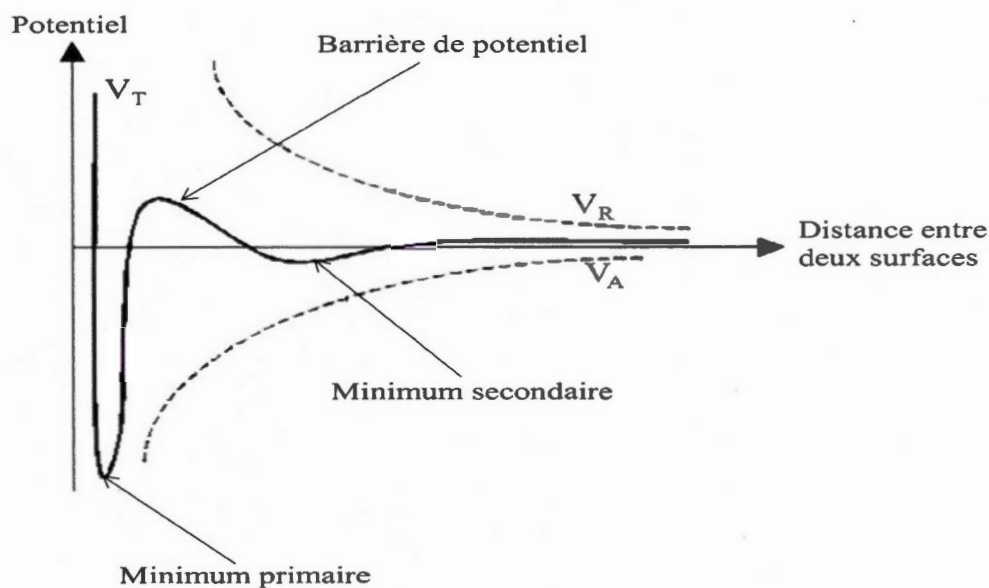


Figure 1.11 Potentiel d'interaction par rapport à la distance D selon la théorie de DLVO (adaptée de la référence [36]).

1.7 Adsorption des dispersants sur la surface des CNT

Lorsque la dispersion de CNT est stable, le dispersant se partage entre la surface du CNT et le milieu continu. Il existe donc un équilibre dispersant libre + CNT \leftrightarrow dispersant adsorbé. Si on suppose que tous les sites d'adsorption ont la même énergie, et que seule une monocouche de dispersant peut se former, alors on peut démontrer que:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s C_{\text{libre}}}{C_{\text{libre}} + a} \quad (1.3)$$

où Γ représente le taux d'adsorption du dispersant sur la surface des CNT, Γ_s le taux de saturation de ce dispersant sur la surface des CNT, C_{libre} la concentration en dispersant qui ne s'adsorbe pas sur la surface. La constante a en mol.L^{-1} représente la constante d'équilibre de désorption (l'inverse de la constante de l'équilibre indiqué

ci-dessus). Plus cette constante est élevée, moins le dispersant présente d'affinité pour la surface.^[40] Ce modèle, appelé modèle de Langmuir, est le plus simple des modèles d'adsorption.

De nombreux autres modèles existent (Freundlich, BET, Temkin), mais dans le cadre de ce mémoire, nous nous intéresserons seulement au modèle de Langmuir, et cela pour deux raisons. D'abord, expérimentalement, les isothermes que nous avons déterminés peuvent être adoptés par des isothermes de Langmuir. Ensuite, lorsque l'on travaille avec des polymères, les phénomènes d'adsorption sont extrêmement compliqués, et il est inutile d'utiliser des modèles d'adsorption plus raffinés, car les raffinements apportés (présence de multicouches, de sites d'adsorption d'énergie variable) n'améliorent aucunement notre compréhension du phénomène d'adsorption.

Lorsqu'un homopolymère s'adsorbe sur une surface, il se forme des 'trains' représentant des sections du polymère adsorbé sur la surface, et des boucles dans le solvant comme représentés dans la figure ci-dessous (figure 1.12). Dans le modèle le plus simple, modèle dit de Flory auto-consistant, la taille moyenne de la couche de polymère adsorbé ne dépend pas de la masse molaire. Néanmoins, le modèle de Flory n'est valable que pour un homopolymère monodisperse à bas taux de couverture ($\Gamma/\Gamma_s \ll 1$). Dans notre cas, nous travaillons avec des copolymères qui ne sont pas complètement monodisperses et les taux de couverture peuvent aller jusqu'à 100%. À ce jour, il n'existe pas de modèle qui permette de saisir la complexité de ce phénomène d'adsorption, raison pour laquelle nous utiliserons le modèle de Langmuir comme modèle phénoménologique.

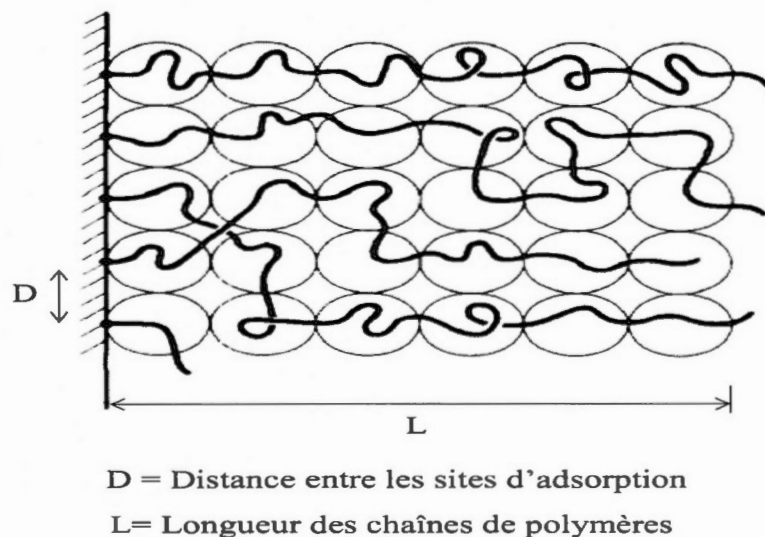


Figure 1.12 Adsorption des polymères sur une surface selon la théorie de De Gennes (adaptée de la référence ^[41]).

1.8 Polymérisation par RAFT

La polymérisation radicalaire contrôlée a connu un véritable envol depuis une vingtaine d'années en raison de l'apparition de trois techniques de polymérisation contrôlée, à savoir: la NMP^[42,43] (polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes), l'ATRP^[44,45] (polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome) et la polymérisation RAFT. Le nombre limité des réactions de terminaison et de transfert irréversible, associé à une initiation de toutes les chaînes au même moment, constituent les points communs entre toutes ces techniques.

Parmi ces trois techniques de polymérisation radicalaire vivante ou contrôlée citées ci-dessus, la polymérisation RAFT est la plus récente^[46]. Elle a été découverte au cours de la collaboration entre la compagnie américaine DuPont et l'organisation de recherche CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) dirigée par Rizzardo en 1998^[47]. Grâce à cette technique, il est possible de synthétiser

des polymères fonctionnels ayant une structure bien contrôlée, présentant des indices de polydispersité faible. Cette technique s'étend à de nombreux monomères contenant une ou plusieurs fonctions chimiques, à l'instar de l'acétate de vinyle^[47] et de l'acide acrylique^[48].

1.8.1 Mécanisme

Le mécanisme de la polymérisation RAFT (Figure 1.13) débute comme une polymérisation radicalaire habituelle à qui on ajoute un agent de transfert ou agent RAFT. Elle est basée sur un transfert de chaîne réversible et l'agent de transfert fréquemment utilisé est de type thiocarbonylthio. Ce dernier permet, pendant la polymérisation, d'obtenir des réactions de transfert réversibles par addition-fragmentation. La première étape commence par une étape d'amorçage où l'amorceur, qui peut être par exemple le 4,4'-Azobis (4-cyanovaleric acid), se décompose en radicaux. L'espèce radicalaire formée s'adjoint au monomère et favorise la formation d'un radical primaire qui, en croissant, donnera un oligoradical. L'oligoradical réagit avec l'agent RAFT en s'additionnant au niveau de la liaison C=S pour former un radical intermédiaire. Par la suite, le radical intermédiaire obtenu subit une fragmentation pour donner un oligomère fonctionnalisé thiocarbonylthio et un nouveau radical R^* capable de poursuivre la propagation en P^*_m . Les réactions d'addition fragmentation favorisent alors la formation d'oligomères fonctionnalisés thiocarbonylthio permettant de poursuivre le transfert de chaînes lorsque l'agent RAFT est consommé. Lorsque tout l'agent de transfert est consommé, un équilibre entre chaîne transférée et chaîne active s'établit si bien que toutes les chaînes peuvent croître ensemble.

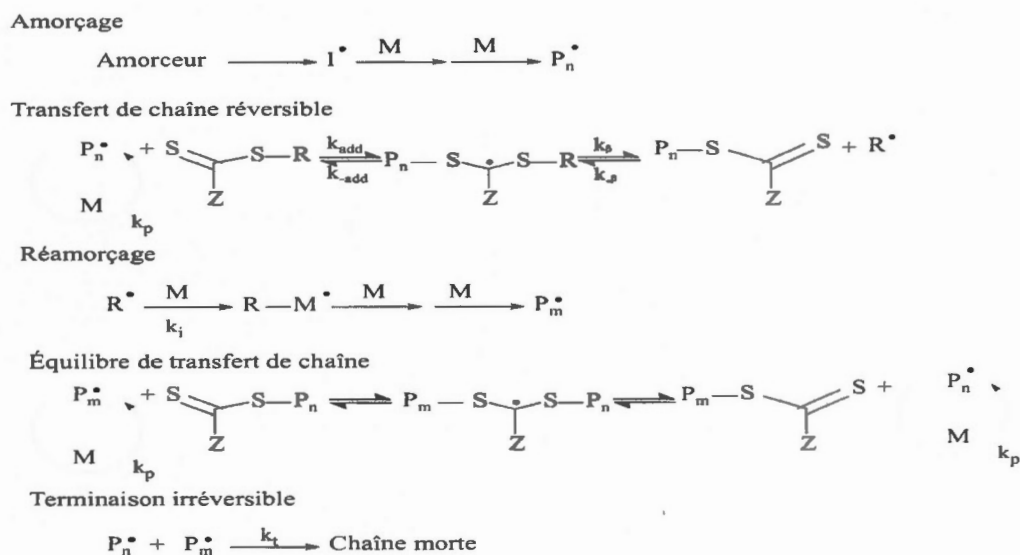


Figure 1.13 Mécanisme de la polymérisation RAFT (adaptée de la référence^[49]).

1.8.2 Avantages et inconvénients

Comparée à la polymérisation radicalaire habituelle, le développement des chaînes durant la polymérisation RAFT reste cependant difficile à appréhender. Cette polymérisation RAFT présente une vitesse faible et nécessite un surplus d'énergie lors de la fragmentation.

En comparaison avec l'ARTP et la NMP, la polymérisation RAFT est une méthode qui présente beaucoup plus de changement au niveau des familles de monomères et des conditions d'expérience, dans la mesure où elle peut être réalisée en milieu organique dans de nombreux solvants (ex: 1,4 dioxane) et en milieu aqueux à des températures variables. Mais la préparation d'agent RAFT nécessite plusieurs étapes de synthèse et de purification.^[50]

1.9 Agents de contrôle pour la polymérisation RAFT

Le choix de l'agent RAFT dépend fortement des monomères utilisés. À chaque agent RAFT est allouée une famille de monomères spécifiques. Plusieurs agents RAFT (les dithiobenzoates, dithioesters, trithiocarbonates, dithiocarbamates, dithiocarbonates) convenables aux grandes familles de monomères sont présentés à la figure 1.14. Pour un groupement Z favorisant une stabilité importante du radical intermédiaire obtenu, la scission sera lente, et entraînera une formation lente de chaînes de polymère. Du fait de cette lenteur, on aura un bon suivi de polymérisation d'où un meilleur choix de l'agent RAFT capable de stabiliser le radical intermédiaire est recommandé. La figure 1.14 ci-dessous montre l'ordre de stabilité des différents agents RAFT suivant l'effet du groupement Z et les différentes familles de monomères adaptées aux types d'agents RAFT.

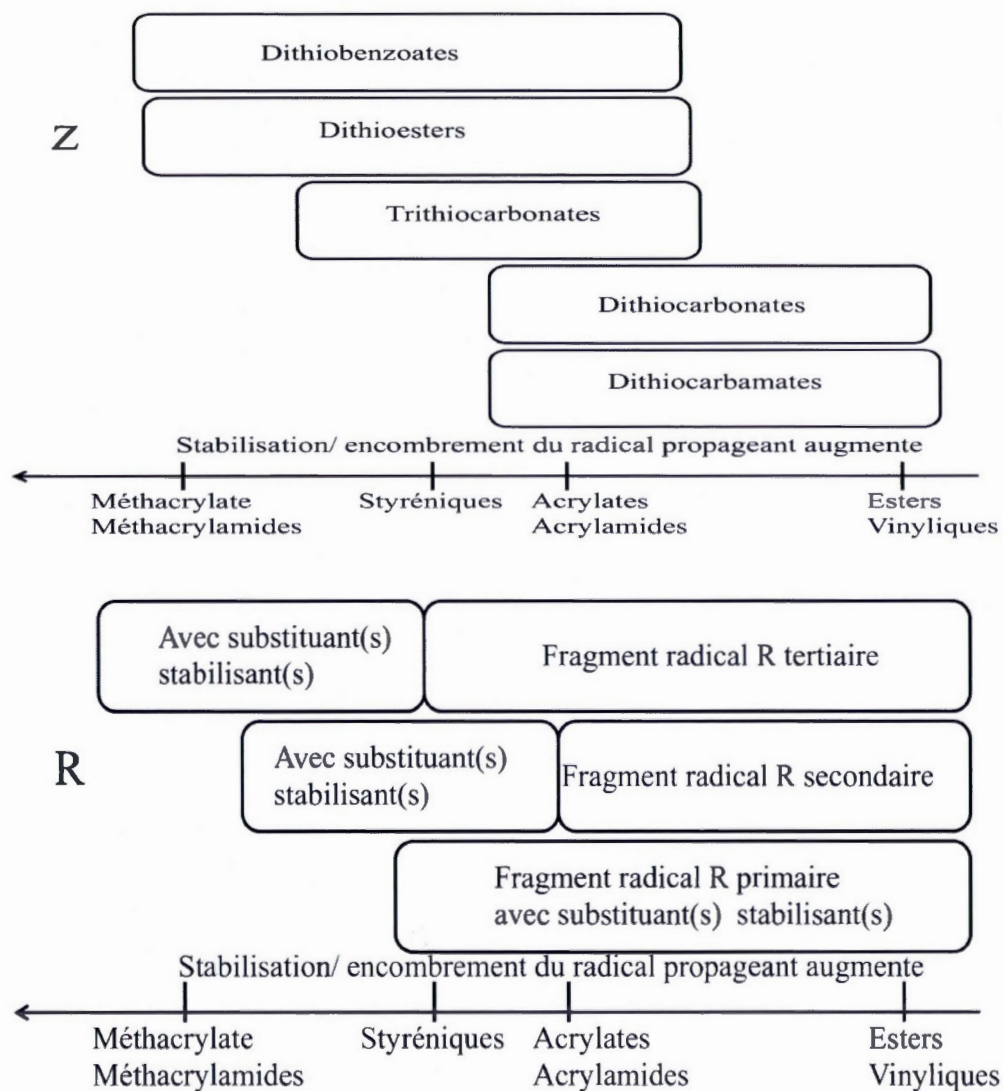


Figure 1.14 Ordre de stabilité des différents types d'agents RAFT compatibles aux différentes familles de monomères (adapté des références^[49,51]).

1.10 Structures des polymères synthétisés

Durant notre travail, la polymérisation RAFT a été utilisée pour effectuer la synthèse des polymères à structures statistiques, blocs et étoiles constitués de monomères 2-ethyl-hexylacrylate (EHA) et cholesteryloxycarboyl-2-hydroxymethacrylate (CEM). La polymérisation des monomères EHA et CEM ensemble en début de réaction, et en présence d'agent RAFT a permis d'obtenir des polymères à structures statistiques.. Les polymères à structures blocs sont obtenues par polymérisation du monomère CEM avec un agent RAFT macromoléculaire constitué de poly(EHA). Ce dernier est obtenu par polymérisation du monomère EHA avec l'agent RAFT. Concernant les polymères à structures étoiles, le principe est le même que celui des structures blocs, mais en fin de polymérisation, l'on fait réagir notre polymère bloc avec un agent réticulant pour obtenir l'étoile. Lors de la synthèse des polymères énumérés ci-dessus, la concentration en amorceur ne représentait que 10% par rapport à la concentration de l'agent RAFT, ceci permettant à toutes les chaînes de croître ensemble et de se produire de façon ininterrompue. Si la condition de polymérisation évoquée ci-dessus n'est pas prise en compte, on assiste à une association de chaînes vivantes et mortes lors de la polymérisation. Tous les polymères obtenus ont été caractérisés par RMN¹H, RMN¹³C, GPC et DLS.

CHAPITRE II

ARTICLE SCIENTIFIQUE (FULL PAPER)

Supramolecular Complexes of Multivalent Cholesterol-Containing Polymers to Solubilize Carbon Nanotubes in Apolar Organic Solvents

Jules Zeuna Nguendia,^[a] Weiheng Zhong,^[a] Alexandre Fleury,^[b] Guillaume De Grandpré,^[c] Armand Soldera,^[b] Ribal Georges Sabat^[c] and Jerome P. Claverie^[a]

- [a] J. Zeuna Nguendia, W. Zhong, Prof. J.P. Claverie, Quebec Center for Functional Materials, NanoQAM, Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal Succ. Centre-Ville, CP8888, Montreal, H3C3P8 Qc, Canada E-mail: claverie.jerome@uqam.ca
- [b] A. Fleury, G. de Granpré, Prof. A. Soldera, Quebec Center for Functional Materials, Department of Chemistry, Université de Sherbrooke, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K2R1 Qc, Canada
- [c] Prof. R. G. Sabat, Quebec Center for Functional Materials, Department of Physics, Royal Military College of Canada, PO Box 17000, STN Forces, Kingston, On, Canada

CHEMISTRY AN ASIAN JOURNAL

Volume 9, Issue 5, Pages 1356-1364, Mai 2014

2.1 Résumé

Cet article de recherche porte sur la dispersion des nanotubes de carbone (CNT) au moyen des polymères multivalents contenant des unités cholestérols. Les dispersions ont été effectuées en solvant organique (isooctane, toluène, THF). Les polymères multivalents utilisés avaient des architectures statistiques, diblocs, et étoiles et contenaient une unité cholestérol car d'après la DFT le cholestérol présente une grande affinité pour la surface des CNT. Les polymères ont été synthétisés par polymérisation RAFT à partir des monomères CEM et EHA. La caractérisation des polymères a été effectuée par RMN¹H, RMN¹³C, GPC, DLS. Les isothermes de Langmuir ont été tracées pour différents polymères utilisés dans différentes dispersions. Des observations microscopiques (AFM, MET, MEB) ainsi que spectroscopique (Raman) ont également été réalisées.

Ce chapitre fait l'objet d'une publication dans "Chemistry an Asian Journal" . Les différents auteurs sont moi-même, Weiheng Zhong, Alexandre Fleury, Guillaume De Grandpré, Armand Soldera, Ribal Georges Sabat et le Prof. Jérôme Claverie. Dans ce chapitre, j'ai réalisé toutes les synthèses et caractérisations des polymères, les dispersions, ainsi que les encapsulations des CNT. Les mesures d'isothermes d'adsorption, les observations microscopiques, spectroscopiques, la discussion, l'écriture du papier (1ère version) ont également été réalisées par moi-même. Alexandre Fleury, Guillaume De Grandpré ont effectué les calculs de DFT. Le manuscrit final incluant le matériel supplémentaire (annexe) a été rédigé par Jérôme Claverie et moi-même.

2.2 Abstract

Copolymers of 2-ethyl-hexylacrylate (EHA) and cholesteryloxycarbonyl-2-hydroxymethacrylate (CEM) are prepared by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization. Supramolecular complexes of these copolymers with carbon nanotubes (CNT) are soluble in THF, toluene or isooctane. The solutions remain stable for months without aggregation. The rationale for the choice of CEM is based on the high adsorption energy of cholesterol on CNT surface, as computed by DFT calculations. Adsorption isotherms are experimentally measured for copolymers of various architectures (statistical, diblock and star copolymers), demonstrating that 2 to 5 cholesterol groups are adsorbed per polymer chain. Once the Supramolecular complex is dried, the CNTs can be easily resolubilized in isooctane without need for high power sonication, and in the absence of added polymer. Analysis by atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) indicate that the CNTs are devoid of bundles. The Supramolecular complexes can also be engaged in an inverse emulsion polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) in isooctane and dodecane, leading to the formation of a continuous polymeric sheath around the CNT. Thus, this technique leads to the formation of very stable dispersions in non-polar organic solvents, without altering the fundamental properties of the CNTs.

Keywords: adsorption • colloids • nanotubes • polymerization • supramolecular chemistry

2.3 Introduction

Since the landmark report by Ijima in 1991^[2], carbon nanotubes (CNTs) have attracted considerable attention due to their remarkable mechanical, electrical, and thermal properties.^[52] Owing to these properties, CNTs have been found to be useful for a range of applications such as nanocomposites^[53] electrochemical sensors^[54] electronic^[55] and photovoltaic devices,^[56] hydrogen storage,^[57] and drug delivery.^[58] However, CNTs are difficult to disperse in most any medium, being liquids such as water and organic solvents, or solid polymer matrixes. Furthermore, once dispersed in solvents, CNTs tend to reaggregate rapidly. To solve this problem, the π -unsaturated surface of the CNT can be chemically modified in order to introduce groups with specific affinity for the solvent or the polymer. For example it was shown that an oxidative treatment is able to disperse carbon nanotubes in water or in polymer matrices.^[59,60] Polymers^[61,62] may also be covalently bonded to the carbon nanotube surface by in-situ polymerization or grafting techniques^[63] in order to improve dispersability in a polymer matrix or in a solvent. However, the covalent backbone modification of the CNTs introduces sp^3 defects which are negatively affecting their properties.^[64] As an alternative, it is possible to disperse CNTs with the assistance of dispersing agents or surfactants which are non-covalently adsorbed at the surface. Surfactant assisted dispersion of CNTs in water^[65,66] is by now a well-established technique. Recently, we have endeavoured to clarify the mechanism of surfactant adsorption on CNT surface for commonly used surfactants in water.^[66] Hydrophobic interactions were found to be the main driving force for surfactant adsorption, even for surfactants containing phenyl groups such as sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) which could also develop π - π interactions. We also have recently prepared oligomeric dispersants which are efficient in promoting the dispersion of CNTs in water.^[67] These surfactants were prepared by Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization. The dispersion, subsequently engaged in an

emulsion polymerization, afforded the formation of CNTs encapsulated by a shell of polymer, which were found to be very stable in the colloidal sense.

Surfactant-assisted dispersion of CNT in organic solvents, and most notably in non-polar organic solvents, is more problematic because an adsorption mechanism based on hydrophobic interactions is no more prevalent. Furthermore, electrostatic and electrosteric stabilization, which are efficient mechanisms to stabilize the CNT dispersion in water, cannot be set forth in an organic solvent due to the lack of electrostatic interactions in solvents with low dielectric constants. Thus, only a steric protection mechanism, whereby the CNT surface is covered by a hairy polymeric layer, can be used to provide colloidal stabilization.^[68] Hydrophobic CNTs are expected to be wetted by organic solvents, and therefore to be less prone to self-assemble in bundles and ropes. However, CNTs exhibit a low but non-zero solubility in only a limited number of polar organic solvents such as dimethyl formamide, dimethyl acetamide (DMAc), N-methyl pyrrolidone or α -terpineol.^[69-71] The concentration of the stable CNT dispersions achieved in these solvents is limited to 60 mg/L. Stable solutions of CNT in organic solvents rely on the formation of supramolecular complexes between π -conjugated dispersant molecules with the π -conjugated system of the CNT. Conjugated polymers have thus been extensively scrutinized as stabilizers of CNT colloidal solutions. For example, Star *et al*^[72,73] demonstrated that a conjugated polymer based on a substituted paraphenylene vinylene could be used to disperse single-walled CNT (SWNT) in chloroform at a concentration of 60mg.L⁻¹. Using rigid poly(aryleneethynylene)s, Chen *et al*^[74] prepared stable dispersions of SWNT in chloroform at concentrations up to 2g.L⁻¹. Hwang *et al*^[75] used poly(3-hexylthiophene) to disperse CNTs in chloroform at a concentration up to 1.3g.L⁻¹. Using fluorene-based conjugated polymers, Cheng *et al*^[76] were able to generate stable dispersions of SWNT in THF at 600mg.L⁻¹. Polycyclic aromatics such as pyrene have been extensively exploited to form supramolecular complexes with CNTs.^[77-80] Other small aromatic molecules such as

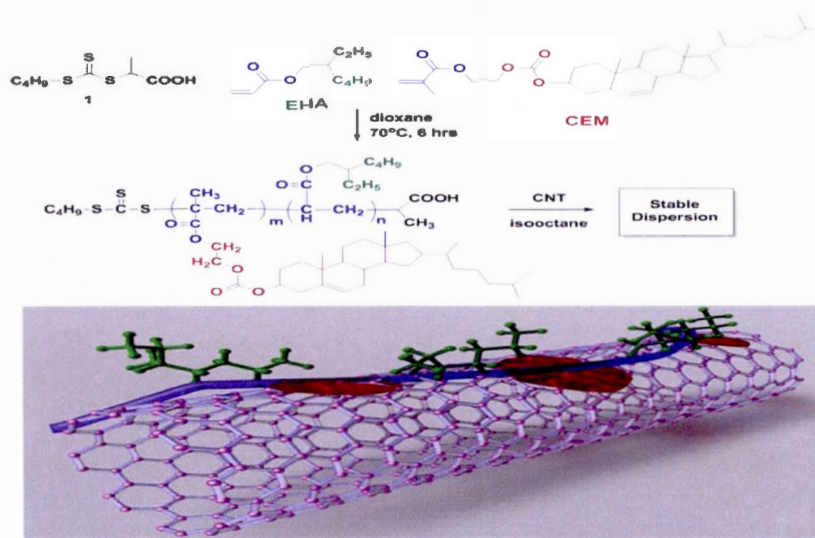
porphyrins,^[81,82] or azobenzenes^[83] were also found to form such supramolecular which were used to solubilize CNTs. Thus, supramolecular complexes based on π -stacking has been extensively exploited to prepare stable dispersion of CNTs,^[35] however, to our knowledge, no successful implementation of this strategy has been reported of solubility of the conjugated molecules in these solvents, thus strongly limiting the range of solvents which can be used to disperse CNTs. Furthermore, for several applications such as piezoelectric devices or in drug delivery, π -conjugated dispersants can be problematic (due to their conductive nature which precludes the development of a piezoelectric effect or due to their poor biocompatibility).

In order to prepare stable colloidal solutions of CNTs in apolar solvents, we present here a novel method which does not rely on π - π interactions. For this purpose, we exploited the unique supramolecular interaction between the surface of CNT and a cholesterol group. Wenseleers *et al*^[84] has demonstrated that bile salts (natural surfactants incorporating a cholesteryl fragment) are able to efficiently stabilize CNT dispersions in water, thus allowing to prepare highly ordered carbon nanotube nematic liquid crystals.^[85] Using molecular dynamics simulations, Raczynski *et al*^[86-88] have demonstrated that the mobility of cholesterol is affected by the presence of CNT. However, using density functional theory (DFT) study, Ciani *et al*^[89] has also concluded that cholesterol does not exhibit any particular affinity for the surface of a CNT. In this study, we have developed a CNT dispersion strategy based on sidewall adsorption of multivalent cholesterol containing copolymers. This non-covalent approach, which maintains intact the extended CNT π -system, was found to be efficient to solubilize both MWNT and SWNT in a variety of organic solvents such as toluene, THF, dodecane or isooctane. Using DFT calculations, we found that cholesterol forms stable supramolecular complexes with the CNT surface and this result was corroborated by the measurement of adsorption isotherms. Once covered with the cholesterol containing polymers, the CNTs could be dried, excess polymer could be removed and CNTs could be suspended again in a solvent with only

minimum mechanical energy input. The resulting colloidal of CNT in isooctane or dodecane were found to be sufficiently stable to be engaged in an situ inverse emulsion polymerization process, resulting in the formation of a continuous polymeric sheath around the CNT with thickness increasing with the amount of monomer polymerized. Thus, using this process, one can conceptually wrap individual CNTs in any polymer formed by a radical pathway with an easily adjustable thickness. We envision that such polymer-wrapping technique should be of great use for the formation of nanocomposites.

2.4 Results and Discussion

The polymeric supramolecular dispersants are composed of both nanotubophilic and solvatophilic monomeric units. The solvatophilic units are soluble in the solvent of interest and provide a steric stabilizing layer around the CNT whereas the nanotubophilic units are strongly adsorbed at the CNT surface (Scheme 2.1). In this study, solvatophilic moieties were based 2-ethyl-hexyl acrylate units (EHA) as polyEHA is soluble in most organic solvents, including alkanes.



Scheme 2.1 Chemical structure of the dispersants and schematic illustration of a CNT stabilized in solution with an adsorbed dispersant (color-coded following the chemical structure colors).

We chose cholesterol as nanotubephilic unit. Indeed, intrigued by the report that bile salts are excellent dispersants of CNTs in water,^[84] we have calculated the adsorption energy of cholesterol on a flat graphene layer, using a simulated system composed of an hexabenzocoronene-like molecule to mimic the graphene, and a cholesterol molecule (Figure 2.1). Calculations have been carried out at the density functional theory (DFT) approximation level with the 6-31g (d,p) local basis set. Comparatively to published data,^[89] no periodic boundary conditions have been imposed. To accurately depict the dispersion interactions the M05-2X functional was used.^[90] Results stemming from the model have been first compared to published systems to reveal the accuracy of this approach. The adsorption energy of ethanol was found to be -23 kJ/mol which compares reasonably well with the published adsorption enthalpy on the coronene molecule of -35 kJ/mol.^[91]

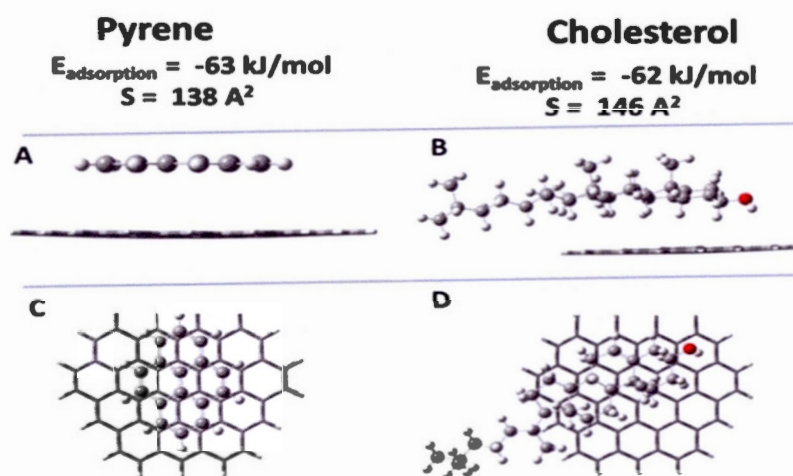


Figure 2.1 Conformation of pyrene (A – C) and cholesterol (B-D) adsorbed on graphene, as calculated by molecular simulation.

Tableau 2.1 Polymers prepared for this study. The reaction was performed in dioxane (70 ° C, 6 hours)

Dispersant	CEM	EHA	Yield	DP ^[b]	DP ^[b]	M _n ^[c]	PDI ^[c]	R _h ^[d]
	:1 ^[a]	:1 ^[a]	(%)	CEM	EHA	g/mol		(nm)
Statistical polymers								
CEM _{17-co} -EHA ₆	15	5	64	17	6	21,000	1.4	6
CEM _{6-co} -EHA ₁₄	5	15	69	6	14	8,100	1.3	≤5
CEM _{30-co} -EHA ₅	45	5	59	30	5	36,000	1.5	120
CEM ₃₅	20	0	55	35	0	14,000	1.7	133
Block copolymers								
CEM _{11-b} -EHA ₇	15	5	63	11	7	33,300	1.7	60
CEM _{4-b} -EHA ₁₂	5	15	52	4	12	31,000	2.3	7
Star copolymers with poly-(<i>N,N'</i> -methylenebisacrylamide) core								
CEM _{11-b} -EHA ₇	15	5	77	11	7	nd ^[e]	nd	23 ^[f]
CEM _{4-b} -EHA ₁₂	5	15	60	4	12	nd	nd	20 ^[f]

[a] molar ratio of the monomer to RAFT agent **1** for the synthesis. [b] degree of polymerization as determined by ¹H NMR [c] determined from GPC in THF at 40°C [d] hydrodynamic radius, as measured by dynamic light scattering at 25°C in isooctane (c = 1 g/L) [e] could not be determined due to the star nature of the polymer. [f] in THF due to insolubility in isooctane.

As pyrene is well-known to form supramolecular complexes with graphene, we also simulated the adsorption of pyrene on graphene. The geometry of adsorbed pyrene (Figure 2.1) is in good agreement with the published geometries of adsorbed benzene and naphthalene on graphene:^[92] in all cases, these molecules lie parallel to the surface, at a distance of 3.35 Å - a distance which is characteristic of graphite interlayer spacing and of π -stacked systems.^[93] Based on these results, we concluded that the M05-2X functional is adapted to predict the supramolecular interactions of

cholesterol on graphene. Interestingly, we found that, like pyrene, cholesterol also lies flat above the graphene surface, with the 6-member rings being offset from the underlying hexagonal framework. The average distance between the cholesterol molecule and graphene is 3.4 Å. Thus both pyrene and cholesterol adopt a similar conformation. Furthermore, the calculated adsorption energies are also comparable (-62 kJ/mol) in both cases. Thus cholesterol develops strong supramolecular interactions with CNT surface.

Based on the DFT results, we endeavored to prepare dispersants using EHA as solvophilic units and CEM (Scheme 2.1) as nanotubophilic unit. The polymeric dispersants were prepared by a RAFT polymerization process, using the asymmetrical trithiocarbonate **1** as chain-transfer agent, which was reported by Ferguson *et al.*^[94] and which has been demonstrated to promote the control over the polymerization of acrylic monomers.^[95] Accordingly, the statistical copolymers (1-3, Table 2.1) had low polydispersity indices and compositions which corresponded to monomer feed. However, the homopolymerization of CEM as well as the preparation of block sequences of CEM yielded polymers of higher polydispersity indices (entry 4-6). This observation can be explained by the greater difficulty to control methacrylic monomers by RAFT polymerization in comparison to acrylic monomers,^[96,97] and by the significant steric bulk of the cholesteryl unit which hampers the formation of long sequences of CEM along the chain. For block copolymers, CEM was selected as the second block-forming monomer so that to limit the impact of the loss of control. Star copolymers (entry 7-8) were prepared by the method reported by Ferreira *et al.*^[98], whereby block copolymers of CEM and EHA is cross-linked using a core forming multifunctional monomer (*N,N'*-methylenebisacrylamide in our case). All the polymeric dispersants were characterized by ¹H and ¹³C NMR and GPC coupled with a multi-angle light scattering instrument. The polymers were soluble in THF (GPC solvent) but the light-scattering detector confirmed the presence of a small

amount of aggregates in samples rich in CEM sequences (block copolymers and CEM homopolymer, see below).

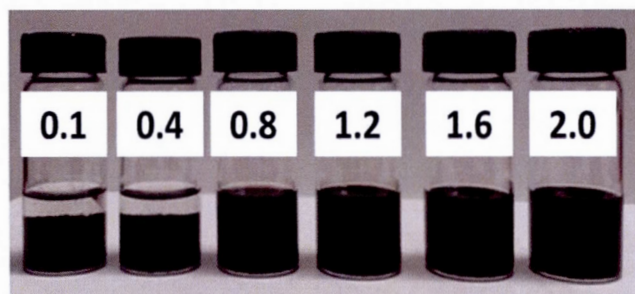


Figure 2.2 Dispersion of MWCNTs (0.5 g / L) in isooctane using the dispersant (CEM)₁₁-*b*-(EHA)₇ (concentration in g/L indicated on the corresponding vial). The dispersion is stable for $C_{\text{stability}} = 0.8$ g/L of dispersant.

In isooctane, the copolymers which are poor in CEM units are soluble, and no aggregates are formed—as demonstrated by the low hydrodynamic radius R_h measured by dynamic light scattering (Table 2.1). However, when the number of CEM units increase, polymeric micelles are formed, as shown by an increase of R_h (Table 2.1). Star polymers were not fully soluble in isooctane and thus they only have been used in THF. They form individual crosslinked micelles, of hydrodynamic radius 20 – 25 nm (Table 2.1). The presence of spherical micelles was also confirmed by atomic force microscopy, using a sample which was spin-coated on mica (Figure A28).

All copolymers were efficient to stabilize the dispersion of SWNT or MWNTs in organic solvents such as toluene, THF, dodecane or isooctane. Practically, the dispersion is performed by mixing dispersant and CNTs in the solvent, followed by sonication for 10 minutes (500W at 30% amplitude). It will be seen below that the sonication procedure does not significantly damage the tubes. For CNT concentrations greater than 0.1 g/L, the dispersion is totally opaque, and thus it is not suitable for light scattering experiments^[99], zeta potential measurement^[100],

microscopy observations^[101] or spectrophotometric measurements^[102] without dilution. However, due to the equilibrium dynamics of the polymeric dispersant between adsorbed and free states, the sample cannot be diluted without altering the partitioning of the dispersant. Thus, our initial study consisted in characterizing the dispersion without dilution, first by performing visual inspections of the dispersions at regular time interval (Figure 2.2), then by measuring the adsorption isotherm of the dispersant.

Tableau 2.2 Polymer concentration, $C_{\text{stability}}$, necessary to stabilize a solution of CNT ($C = 0.5 \text{ g/L}$) in various solvents

Dispersant	CNT	solvent	$C_{\text{stability}} \text{ (g/L)}$
CEM ₁₁ - <i>b</i> -EHA ₇	MWNT	isooctane	0.8
CEM ₁₇ - <i>co</i> -EHA ₆	MWNT	isooctane	0.8
CEM ₁₇ - <i>co</i> -EHA ₆	MWNT	toluene	0.4
CEM ₁₁ - <i>b</i> -EHA ₇	MWNT	THF	0.6
CEM ₁₁ - <i>b</i> -EHA ₇	SWNT	THF	0.6

From the visual inspection (Figure 2.2), the minimum amount of dispersant necessary to ensure colloidal stability, $C_{\text{stability}}$, can be determined (Table 2.2). For MWNT at concentration of 0.5 g/L in isooctane, the minimum concentration of dispersant CEM₁₁-*b*-EHA₇ was found to be 0.8 g/L, whereas it was only 0.6 g/L when the dispersion was performed in THF. This trend was found to be general: it was easier to disperse MWNT or SWNT in THF and in toluene rather than in isooctane, in the sense that the amount of dispersant necessary to ensure colloidal stability was lower in the former solvents. Importantly, once $C_{\text{stability}}$ is reached, dispersions remain stable for months without formation of aggregates, as observed visually by flipping the vial. Dispersions with respective concentrations of 5 g/L and of MWNT and 3 g/L of

SWNT in isooctane were thus found to be stable with 10 g/L of CEM₁₁-*b*-EHA₇. Although practical and rapid to determine, visual inspections cannot be used to estimate how the dispersant is partitioned between the solution and the CNT surface. In our previous work,^[66] we have shown that as little as 10% of a common surfactant is adsorbed at the CNT surface, while most of the surfactant is free in solution at concentration C_{free} in mol/L. The partitioning of the dispersant between free and adsorbed states is illustrated in adsorption isotherms, that is to say in graphs of the surface coverage of the dispersant on the CNT, Γ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), versus C_{free} . In this study, C_{free} was determined by separating the CNT from the serum by centrifugation, and by titration of the free dispersant in the serum using UV-visible spectrophotometry at 306 nm, corresponding to the maximum of absorption of the trithiocarbonate unit. Γ was calculated from the difference between the total dispersant concentration and C_{free} . The adsorption isotherms were then fitted by a Langmuir type adsorption isotherm:

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s C_{\text{free}}}{C_{\text{free}} + a} \quad (2.1)$$

where Γ_s is the saturation surface coverage and a is the desorption equilibrium constant (mol/L). From the value of Γ_s , it is also possible to calculate the surface covered by a dispersant at saturation, A_s (\AA^2). Figure 2.3 presents a few representative examples of these dispersion isotherms, and Table 2.3 summarizes the corresponding Γ_s , a and A_s values.

Tableau 2.3 Characteristic values of adsorption isotherms

Dispersant	CNT	solvent	a (10^{-5} mol/L)	G_s ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A_s (\AA^2)
CEM _{17-co} -EHA ₆	MWNT	isooctane	1.7	0.23	724
CEM _{17-co} -EHA ₆	MWNT	toluene	9.5	0.24	694
CEM _{17-co} -EHA ₆	MWNT	THF	10.7	0.23	724
CEM _{6-co} -EHA ₁₄	MWNT	isooctane	7.4	0.44	378
CEM _{30-co} -EHA ₅	MWNT	isooctane	8.9	0.60	277
CEM ₃₅	MWNT	isooctane	2.3	0.80	208
CEM _{11-b} -EHA ₇	MWNT	isooctane	4.0 ^[a]	2.46 ^[a]	67
CEM _{11-b} -EHA ₇	MWNT	THF	4.4 ^[a]	2.05 ^[a]	81
CEM _{4-b} -EHA ₁₂	MWNT	isooctane	5.6	0.36	462
CEM _{4-b} -EHA ₁₂	MWNT	THF	11.2	0.34	490
CEM _{4-b} -EHA ₁₂	SWNT	isooctane	19.9	0.40	416
<i>star</i> -CEM _{11-b} -EHA ₇	MWNT	THF	8.5	0.60	278
<i>star</i> -CEM _{11-b} -EHA ₇	SWNT	THF	9.2	0.60	278

[a] obtained by fitting with a Langmuir type isotherm

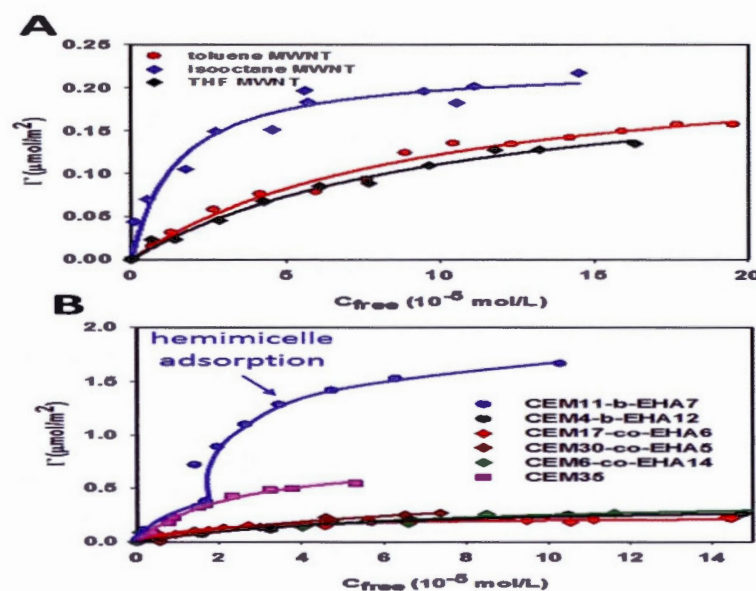


Figure 2.3 Adsorption isotherms on MWNTs (0.5 g/L) (A) : CEM_{17-co-EHA6} in various solvents. (B) : comparison of various dispersants in isooctane

A low value of a corresponds to a strong supramolecular interaction. For example, in water, the a value for SDS adsorption on MWNT in water is $1.3 \cdot 10^{-4}$ mol/L.^[66] Here, the a values for the polymers are in the 10^{-5} mol/L range, which is indicative of the exceptional strength of the supramolecular interaction between cholesterol and CNT surface. Excepted for the copolymer CEM_{11-b-EHA7}, the isotherms were Langmuirian, that is to say that the experimental values could be well fitted by the Langmuir isotherm law (equation 1). The affinity of a given polymer for the CNT surface is greater in isooctane than in THF or toluene, as shown by lower a values in isooctane (see also Figure 2.3A). This results from the lower solubility of the polymers in isooctane and therefore a greater tendency to adsorb at the CNT surface. The saturation coverage Γ_s does not significantly change when switching from one solvent to another one, hinting that the conformation of the adsorbed dispersant is not drastically different from solvent to solvent. Comparing the various polymers between them (Figure 2.3B), those with the lowest amount of CEM or the highest

amount of EHA, such as CEM₄-*b*-EHA₁₂ and CEM₆-co-EHA₁₄, are the least efficient to stabilize the dispersion, which is consistent with our initial hypothesis that the CEM unit is the one adsorbing at the surface of the tube. The specific surface occupied by each polymer was comprised between 250 and 750 Å². Considering that the calculated surface occupied by an adsorbed cholesterol molecule is 146 Å² (Figure 2.1), each polymer has in average 2 to 5 cholesterol units anchored at the surface. We infer that for copolymers having a larger number of cholesterol units, the conformational penalty to adsorb a greater number of cholesterol units is too large. Thus, for the homopolymer CEM₃₅, only 1 to 2 cholesterol units are adsorbed per polymer chain, which is consistent with the significant steric hindrance generated by consecutive CEM units, and the poor accessibility of these units. The CEM homopolymer exhibits a strong affinity for the CNT surface, as shown by a low *a* value and a large initial slope of the adsorption isotherm (Figure 2.3B), but we found that the colloidal stability of the resulting dispersions was only moderate. Thus, in the absence of EHA comonomer, the steric stabilization mechanism is less effective. The adsorption isotherm of the copolymer CEM₁₁-*b*-EHA₇ presents an unexpected break when the dispersant concentration is 2 · 10⁻⁵ mol/L. Furthermore, the specific surface occupied by dispersant, *A_s*, is abnormally low (below 100 Å²). Such behavior can be explained by the adsorption of hemimicelles, as already observed for micelle-forming dispersants.^[66]

The polymers were also efficient to disperse SWNT in either THF or isooctane. In THF, star-copolymers are efficient dispersants, as they exhibit an affinity for the CNT comparable to those of the block copolymer (see Figure A42-A44), but without the formation of hemimicelles. Since the adsorption isotherms are normalized by the surface area of the CNT, the isotherms are quite similar for SWNT and MWNT, but practically, larger amounts of polymer must be used for SWNT due to the significantly larger specific surface. To conclude on this section on the adsorption isotherms, the 'best' polymer is the one which contains a sufficient number of EHA units to grant steric stabilization, which is soluble in isooctane and which contains a

critical number of CEM units which are accessible to adsorb on the surface. In practice, both the polymers CEM_{17-co}-EHA₆ and CEM_{11-b}-EHA₇ were found to fulfil this set of conditions, although in the case of the block copolymer, hemimicelle adsorption was also participating to the colloidal stabilization.

Once the CNT are covered with the polymer, they can be dried and redispersed in an organic solvent by passage in a sonication bath. For example, a stable solution of MWNT in isooctane ($c = 0.5$ g/L) was prepared using 0.8 g/L of polymer (CEM)_{17-co}-(EHA)₆, as lower concentrations did not yield stable solutions (see Figure A30). From the values of the corresponding adsorption isotherm (Table 2.3), one can assess the partitioning of the dispersant between free and adsorbed states, using a method described previously.^[66] In this case, it was found that 23% of the polymer was adsorbed at the surface, covering 78% of the accessible MWNT surface ($\Gamma/\Gamma_s = 0.78$). The colloidal solution was then centrifugated in order to remove the excess polymer, and the MWNTs were collected and left to dry. Several days later, they were easily solubilized in isooctane ($c = 0.5$ g/L), using only a low-power sonicating bath as mechanical input. The solution was stable and visually devoid of aggregates (Figure A30). No free dispersant was found in solution, as shown by spectrophotometry analysis at 306 nm. The MWNTs could be dried a second time and the stable solution could be reconstituted a third time in isooctane (Figure A30) again by processing in a sonication bath. This experiment exemplifies the remarkable affinity of the cholesterol units for the CNT surface, as once adsorbed, the polymer is neither displaced by dilution nor disrupted in the dry-state.

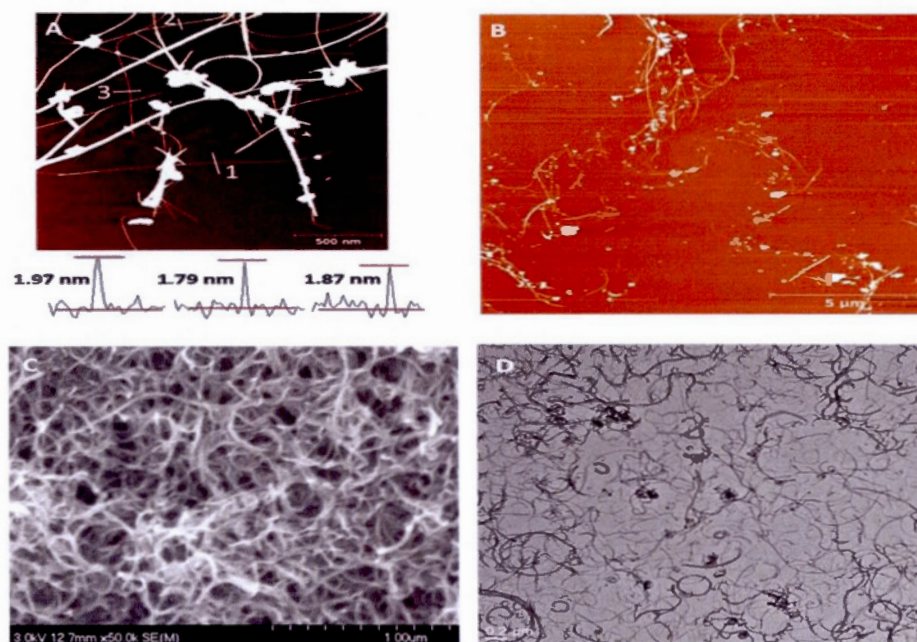


Figure 2.4 Microscopy images for the dispersion of SWNT (0.5 g/L) in isooctane stabilized with the dispersant CEM₁₁-*b*-EHA₇ (2 g/L) A. Typical AFM image showing three z-scan analysis of the lines labelled 1, 2 and 3. B. Typical AFM image of the same dispersion after treatment at 400°C. C. SEM image of the dispersion dried. D. TEM image of the dispersion.

The efficiency of the CEM₁₁-*b*-EHA₇ dispersant was evidenced in the microscopy images of the dried SWNT solutions (Figure 2.4). Observation by AFM demonstrates that the tubes are well dispersed, but traces of polymers are also present, as shown by the presence of near spherical aggregates (Figure 4A). These aggregates receded upon heating at 400°C for 10 hours (Figure 2.4B). At this temperature, the polymer was pyrrolized as shown by thermogravimetric analysis. By scanning over an isolated SWNT, the height and the length of the SWNT could be recorded, but the AFM tips could not be used to assess the width of the tubes. The average of the isolated tubes was found to be 1.8 nm ($\sigma = 0.5$ nm, $n = 44$), which is larger than the diameter of the tubes (1.0-1.3 nm) in the absence of dispersant. The 0.8 nm excess ($= 1.8 - 1.0$ nm) is

compatible with twice the thickness of the dry dispersant adsorbed on the CNT. Observations by SEM (Figure 2.4C) and TEM (Figure 2.4D) also confirmed that the CEM₁₁-*b*-EHA₇ dispersant is able to solubilize the SWNTs in isooctane. For AFM and TEM, the dispersion was prepared at 0.5 g/L but was later diluted in order to avoid SWNT overlap. However, in SEM, the dispersion was dried without dilution, resulting in the formation of a continuous mat of debundled SWNTs, indicating that even at this concentration the formation of aggregates is not predominant. The impact of the sonication used during the dispersion step was also assessed by AFM. Dispersions were prepared using a 500W sonication probe and with various sonication times ranging from 5 to 15 minutes. A sonication time of 5 minutes was insufficient to insure complete dispersion, as shown by the presence of aggregates in AFM. With a sonication time of 10 minutes (respectively 15 minutes), the SWNT length was found to be 1.32 μm (respectively 1.12 μm , Figures A31-A38). This shortening is likely caused by the sonication which is known to cause the scission of CNTs.^[103,104] Thus, unless specifically mentioned, all dispersions presented in this study were sonicated for 10 minutes in order to minimize CNT scission. Importantly, no damage on SWNT π -structure could be detected by Raman spectroscopy, as shown by an unchanged intensity for the band D at 1342 cm^{-1} relative to the band G₁ (1565 cm^{-1}) and G₂ (1589 cm^{-1}) (Figure A45 and Table A17).

For SWNT dispersions, the position of the radial breathing modes (RBM) bands in Raman spectrum ($\lambda = 514 \text{ nm}$) was monitored using the method developed by Utsumi *et al.*^[105] The position of the RBM bands of the dry aggregated sample and the sample dispersed in THF (no dispersant) are more or less at the same wave number, which is due to the absence of interactions between THF and the carbon surface (Table 2.4). Once the dispersant is present, the RBM peaks are displaced to a higher wave number. According to Utsumi *et al.*, such RBM displacement to higher wave number is indicative that the polymeric dispersant is interacting with the CNT surface and that bundles are less predominant. When higher concentrations of dispersant are used, the

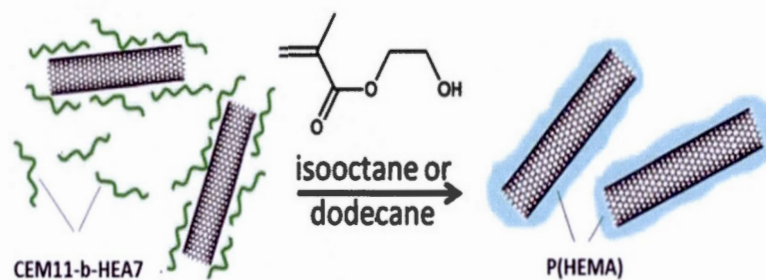
position of the RBM band shifts to a slightly lower wavenumber, a phenomenon currently unexplained but which was also observed by Utsumi^[105] and by us^[66] for dispersions in water.

Tableau 2.4 Influence of the concentration of (CEM)_{11-b}-(EHA)₇ on the positions of the RBM band

	RBM band position (cm ⁻¹)			
	RBM1	RBM2	RBM3	RBM4
Dry SWNT	183.8	194.6	202.7	nd ^[a]
Dry SWNT	183.8	194.6	202.7	nd ^[a]
SWNT + (CEM) _{11-b} (EHA) ₇ 0.1g/L	187.1	204.8	220.8	243.9
SWNT + (CEM) _{11-b} (EHA) ₇ 0.4g/L	187.1	204.6	220.8	242.5
SWNT + (CEM) _{11-b} (EHA) ₇ 1.0g/L	187.3	205.8	221.6	240.1
SWNT + (CEM) _{11-b} (EHA) ₇ 2.0g/L	186.9	203.6	216.6	231.6

[a] not observed

The CNT solutions were remarkably stable (in the colloidal sense), and they could be engaged in an inverse emulsion polymerization process, whereby a monomer is polymerized in an organic solvent to form a polymer insoluble in this solvent (Scheme 2.2). Conventional inverse emulsion polymerization leads to the formation of polymer nanoparticles dispersed into an organic solvent. However, due to the RAFT nature of the polymer, when performed in the presence of the CNT solution, encapsulation of the CNT occurs and no free polymer nanoparticles are formed. This process parallels the direct emulsion polymerization process developed for the encapsulation of CNT by a polymer in water.^[67,106]



Scheme 2.2 Schematic representation of the CNT encapsulation by P(HEMA) by an inverse emulsion process

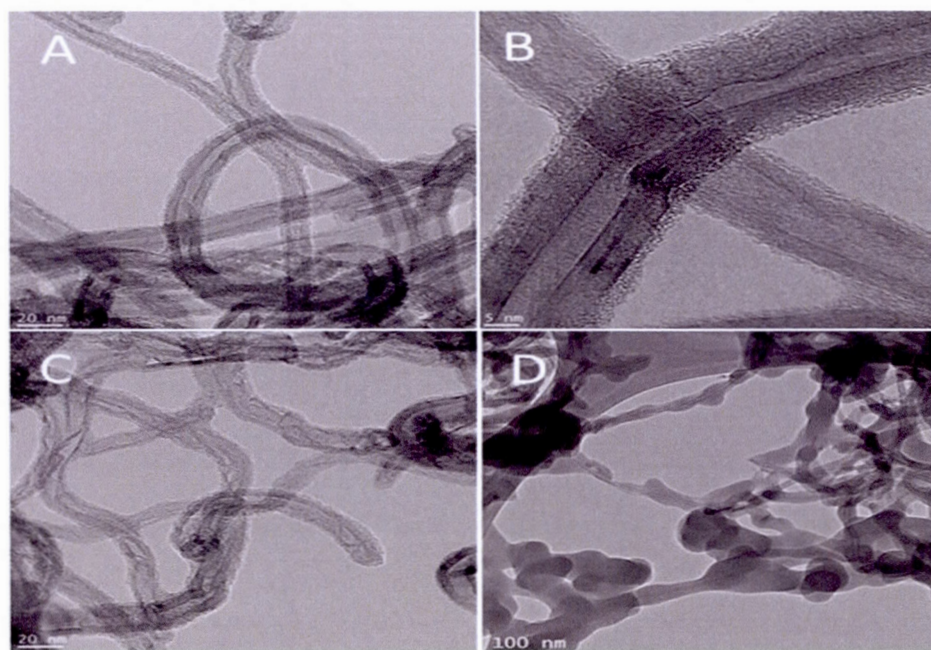


Figure 2.5 TEM images for the dispersion of MWNT (50 mg, 0.5 g/L) stabilized by CEM₁₁-b-EHA₇ (10mg, 1 g/L) after encapsulation by poly(HEMA). A : 50 mg HEMA solvent : isooctane, B : 75 mg HEMA, solvent isooctane, C : 100 mg HEMA, solvent : dodecane D : 75 mg HEMA added in batch (the continuous film on top is the lacey part of the grid).

When the CNTs dispersed with (CEM)₁₁-*b*-(EHA)₇ are engaged in an inverse emulsion polymerization of 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA, Scheme 2.2), the RAFT block copolymer is extended by a block of poly(HEMA) which is insoluble in the polymerization solvent. As a large excess of HEMA is used, the CNT eventually is completely engulfed in the poly(HEMA) layer. This technique is advantageous because it is straight-forward, effective in a variety of solvents (here isooctane and dodecane were tested) and it does not require any covalent modification of the CNT surface, thus preserving the essential thermal, electrical and mechanical characteristics of the CNT. The TEM analysis of the MWNT encapsulated by poly(HEMA) (Figure 2.5) indicates that the polymer forms a continuous layer, with no polymer found free (ie not adsorbed on the CNT) and no CNT which are not encapsulated. When HEMA is slowly added during the inverse polymerization process (Figure 2.5A-C), the thickness of the polymeric sheath is uniform. By contrast, when the HEMA is added in a single batch (Figure 2.5D and A57-60), the coating appears corrugated, forming undulations of more or less constant pitch (such phenomenon was also observed for direct emulsion encapsulation of CNT in water^[67]). When HEMA is added in batch, the growing polymer layer at the CNT surface is swollen by the monomer and its internal viscosity is low. Phase separation occurs: poly(HEMA) blocks which have no specific affinity for the CNT surface tend to agglomerate in domains (nanobeads) which are protruding from the CNT surface. When HEMA is slowly added (starved polymerization), the internal viscosity of the polymer layer is high. Phase separation cannot proceed, resulting in the formation of a uniform layer of polymer which is a kinetically trapped morphology. Interestingly, in this case, the thickness of the polymer sheath can be tuned directly by changing the amount of HEMA (keeping the amount of CNT constant). Thus, adding 50, 75 and 100 mg of HEMA (MWNT = 50 mg) results in polymer thickness which are respectively 1.2, 1.7 and 2.1 nm (Figure 2.5A, B and C respectively).

2.5 Conclusion

Copolymers of EHA and CMA were found to form supramolecular complexes with CNTs, and, as a result, they are remarkably efficient to stabilize CNT solutions in a variety of solvents, and notably in alkanes. We envision that the preparation of stable and concentrated MWNT or SWNT colloidal solutions in alkanes present several advantages in comparison to dilute solutions in polar organic solvents such as DMF or NMP. Due to their low boiling point, low viscosity and poor wetting capability of many substrates, alkanes and aromatics are excellent solvent for ink-jet printing and coating formations. We have thus demonstrated that the solutions could be used to form continuous films of CNTs by simple dip coating. Furthermore, the dispersions, once dried, are easily redispersed without need for high power sonication, which is advantageous for long-term storage of the dispersion, whereas liquid formulations are metastable, and flocculate over time. The fact that the supramolecular complex remains stable even in the dry state is also advantageous for the preparation of CNT nanocomposites whereby dry carbon nanotubes are dispersed into polymer melts. Last, we demonstrated that the dispersion could easily be engaged in an inverse emulsion polymerization process, resulting in the formation of a continuous sheath of poly(HEMA) of tunable thickness around a CNT. Thus, this post-dispersion polymerization process which is simple and does not alter the π -extended backbone of the CNT could be used to deposit a layer of any material polymerizable by radical polymerization. Clearly, the preparation of supramolecular complexes between cholesterol containing polymers and CNTs is a versatile method to solubilize them, even in solvents in which they so-far resisted dissolution.

2.6 Acknowledgements

The authors thank National Science and Engineering Research Council of Canada for financial support, J.P. Masse (CM², IQN NanoQuébec) for help with electronic microscopy, NanoQuébec for infrastructure access and Ella Marushchenko (<http://scientific-illustrations.com/>) for help with Scheme 2.1. Computations have been made available thanks to the Canadian Fund the Innovation (CFI), Calcul Québec and Compute Canada.

CHAPITRE III

CONCLUSION

Dans ce travail nous avons mené diverses expériences et réflexions sur le thème de la dispersion des nanotubes de carbone au moyen des polymères multivalents contenant des unités cholestérols. Dans nos travaux, nos motivations étaient d'effectuer des dispersions stables de CNT en solvant organique (isooctane, toluène, THF) tout en gardant leurs propriétés intrinsèques et en mettant en évidence les interactions qui entraient en jeu. Dans cette optique, plusieurs approches de dispersion ont été explorées avec des polymères multivalents à architectures différentes contenant une unité cholestérol. Comme première approche, nous avons abordé une méthode de dispersion en solution par des polymères multivalents à architectures statistiques, qui ont été synthétisés à partir des monomères EHA et CEM. Par la suite d'autres polymères multivalents constitués des même monomères ont également été synthétisés et avaient des architectures diblocs et étoiles. Tous ces polymères ont été synthétisés par polymérisation RAFT et ont été caractérisés par RMN¹H, RMN¹³C, GPC et DLS.

L'utilisation de ces polymères multivalents à base de cholestérol pour la dispersion des CNT présente un avantage majeur car le cholestérol a une forte affinité pour la surface des CNT, ce qui a été démontré par les calculs effectués sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). Dans différents solvants organiques, ces polymères ont fait preuve d'une très grande aptitude à stabiliser les dispersions de CNT, ce qui nous a permis d'étudier l'influence de la structure du polymère et du solvant sur la dispersion des CNT, afin de pouvoir établir une corrélation entre les différents polymères et leur capacité à s'adsorber sur la surface du nanotube par des mesures d'isothermes d'adsorption. Une fois les isothermes d'adsorption obtenus, nous avons pu déterminer les principales caractéristiques de la dispersion à savoir Γ_s et a

représentant respectivement la surface de couverture de saturation du polymère sur le nanotube et la constante d'équilibre de désorption. Les observations de dispersions ont été effectuées par une variété de techniques de microscopie : AFM, MET, MEB qui montraient la dé-agrégation des amas de CNT, ainsi que par spectroscopie Raman. Cette technique Raman a été efficace car nous démontrait qu'après dispersion, la surface des CNT n'étaient pas modifiée, d'où les propriétés thermiques, électriques et mécaniques essentielles étaient préservées. Une fois dispersés et après évaporation complète du solvant les CNT peuvent être à nouveau dispersés sans besoin de haute puissance.

Cependant, ces polymères à base de cholestérol présentent des inconvénients car la molécule de cholestérol étant très volumineuse, ce qui entraînait des difficultés à observer par AFM par exemple les tubes dispersés de CNT dû aux polymères trop présents sur la surface. D'où la nécessité de faire une pyrolyse du polymère par thermogravimétrie afin de déterminer sa température de perte de masse. Les dispersions seront donc chauffées à 400° C pendant 10 heures pour observer la longueur des CNT dispersés. Nous avons également mis au point une méthode d'encapsulation des CNT qui ne nécessite pas de modification covalente de leur surface. Les dispersions stables de CNT sont engagées dans un processus de polymérisation en émulsion inverse par le HEMA dans l'isooctane et le dodécane, conduisant à la formation d'une couche continue et homogène de polymère autour des CNTs. Cette méthode est très avantageuse pour la préparation des nanocomposites à base de CNTs.

Comme travaux futurs à réaliser, le défi essentiel serait l'alignement des CNT bien dispersés dans le polymère. Car nous avons vu que les CNT présentent des propriétés électriques, mécaniques, thermiques, et optiques remarquables. Sur ce, une dispersion efficace suivie d'un alignement de ces derniers dans une matrice polymère pourrait

promouvoir et étendre les applications et développements des polymères nanocomposites/CNT.

ANNEXE

INFORMATIONS SUPPLÉMENTAIRES POUR:

Supramolecular Complexes of Multivalent Cholesterol-Containing Polymers to Solubilize Carbon Nanotubes in Apolar Organic Solvents

Jules Zeuna Nguendia,^[a] Weiheng Zhong,^[a] Alexandre Fleury,^[b] Guillaume De Grandpré,^[c] Armand Soldera,^[b] Ribal Georges Sabat ^[c] and Jerome P. Claverie^[a]

- [a] J. Zeuna Nguendia, W. Zhong, Prof. J.P. Claverie, Quebec Center for Functional Materials, NanoQAM, Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal Succ. Centre-Ville, CP888, Montreal, H3C3P8 Qc, Canada E-mail: claverie.jerome@uqam.ca
- [b] A. Fleury, G. de Granpré, Prof. A. Soldera, Quebec Center for Functional Materials, Department of Chemistry, Université de Sherbrooke, 2500 boul de l'Université, Sherbrooke, J1K 2R1 Qc, Canada
- [c] Prof. R. G. Sabat, Quebec Center for Functional Materials, Department of Physics, Royal Military College of Canada, PO Box 17000, STN Forces, Kingston, On, Canada

CHEMISTRY AN ASIAN JOURNAL

Volume 9, Issue 5, Pages 1356-1364, Mai 2014

Experimental section

A.1 Materials

Multiwall carbon nanotubes (MWNT, Baytubes C 150 P) were graciously offered by Bayer Material Science whereas SWNT were purchased from Raymor industries Inc-Nanotech. Ethylhexyl acrylate (EHA, purity 98%), basic alumina, isooctane (anhydrous, 99.8%), toluene (anhydrous, 99.8%), THF (tetrahydrofuran anhydrous $\geq 99.9\%$), 1,4 -dioxane (anhydrous, 99.8%), (4,4'-Azobis (4-cyanovaleric acid) (ABV), azobisisobutyronitrile (AIBN), *N,N'*-methylenebisacrylamide, Na₂SO₄ (ACS reagent, anhydrous $\geq 99.0\%$), CH₂Cl₂ (anhydrous, $\geq 99.8\%$), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, contains ≤ 250 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor, 97%), hexane (anhydrous, 95%) were all purchased from Sigma-Aldrich. CH₂Cl₂ and THF were purified from a solvent purification system (mBraun) in order to remove O₂ and water.

A.2 Synthesis of RAFT agent 1

RAFT agent. 2-{[(butylsulfanyl)carbonothioyl]sulfanyl}propanoic acid (1) was synthesized as previously reported by Ferguson *et al.* [94]

A.3 Synthesis and purification of the monomers.

The monomers EHA and HEMA were passed through basic alumina to remove inhibitors prior use. The monomer CEM was synthesised following this procedure. To a solution of cholesterylchloroformate (10.3 g, 23 mmol) in dry CH₂Cl₂ (30 mL) was added a solution of dry pyridine (1.82 g, 23 mmol) in dry CH₂Cl₂ (30 mL). To this mixture, a solution of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 3g, 23 mmol) in dry CH₂Cl₂ (30 mL) was added dropwise at a temperature of 5 °C. The reaction mixture was stirred for 40 h at room temperature. The solution was extracted once with distilled water, twice with HCl 1 M, twice with brine and dried on Na₂SO₄. The product obtained after evaporation of the solvent was a yellowish liquid.

Recrystallization from hexane yielded CEM (3.13 g, 47%) as a white crystalline powder.

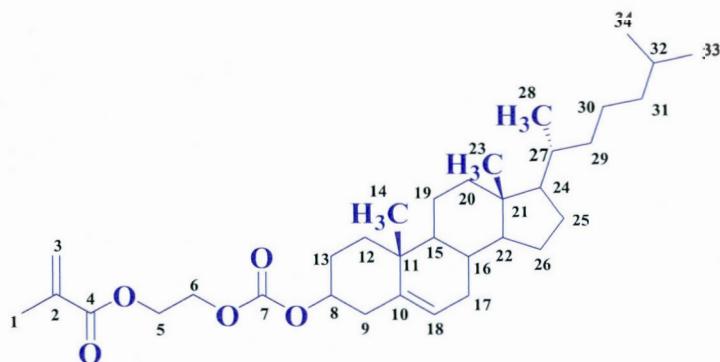
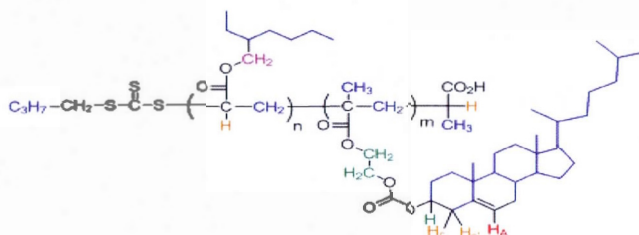


Figure A.1 Numbering scheme for the monomer CEM

^1H NMR (CDCl_3): δ = 1.97 (s, H^1); 4.49–4.54 (m, H^5 , H^6); 5.64 (s, $\text{H}^{3'}$); 6.18 (s, H^3); 5.42(s, H^{18}); 4.69(s, H^8); 2.46 (d, H^9); 1.02 (s, H^{14}); 0.91 (s, H^{28}); 0.87 (s, H^{34}); 0.86 (s, H^{33}); 0.67 (d, H^{23}) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 18.26 (C^1); 61.88 (C^5); 66.9 (C^6); 126.46 (C^3); 135.73 (C^2); 152.42(C^7) 155.41 (C^8); 167.04 (C^4): 83.00 (C^8); 138.52 (C^{10}); 123.87 (C^{18}); 56.68 (C^{22}); 56.19 (C^{24}) 49.99 (C^{15}); 42.34 (C^{21}): 39.55 (C^{31}); 37.61 (C^9); 36.80 (C^{12}); 36.51 (C^{11}); 36.22 (C^{29}); 35.81(C^{27}) 31.84 (C^{16}); 31.84 (C^{17}): 28.23 (C^{25}); 28.02 (C^{32}); 27.39 (C^{13}); 24.29 (C^{26}); 23.87 (C^{30}); 22.82(C^{33}) 22.58 (C^{34}); 21.06 (C^{19}); 19.22(C^{14}). 18.74 (C^{28}); 11.87 (C^{23}) ppm



A.4.1 Statistical copolymer synthesis.

NMR and GPC curves are shown below in separate figures. Table A1 consings the amount used for each synthesis.

A.4.2 Diblock copolymers synthesis

RAFT agent **1** (0.051g, 0.214mmol, 1eq). ABV (0.006g, 0.021mmol, 0.1eq). EHA (0.2 g, 1.085 mmol, 5eq) and 1,4-dioxane (4 g) were added to a 50mL round-bottomed flask and degassed with nitrogen for 20 minutes. The flask was then heated in an oil bath at 70 ° C for 5 h under constant magnetic stirring. The obtained polymer was separated from the unreacted monomer by precipitation in methanol and was left to dry for 2 days under vacuum. CEM (1.74 g, 3.21 mmol, 15eq) and 1,4 dioxane (6 g) were added to a 50mL round-bottomed flask and degassed with nitrogen for 20

minutes. The flask was then heated in an oil bath at 70 ° C for 6 h under constant magnetic stirring. The resulting polymer was recovered by precipitation in methanol and was left to dry for 2 days under vacuum. Yield: 1.21g (60.5%).

NMR and GPC curves are shown below in separate figures. Table A1 consings the amount used for each synthesis.

A.4.3 Star copolymer synthesis

Diblock copolymer (CEM)_m-block-(EHA)_n (m=11, n=7) was obtained as described above. The copolymer (2g, 1.122 mmol) was introduced in a 50mL round-bottomed flask with ABV, cross-linker *N,N'*-methylenebisacrylamide (0.202g, 1.311mmol, 4eq compared to RAFT agent) and toluene (7g). The round-bottomed flask was stirred magnetically and purged with nitrogen for 20 min. The flask was placed in an oil bath at 70°C for 6 hours. At the end of the reaction, the remaining solvent was evaporated and the star copolymers was left to dry for 2 days under vacuum. Yield: 1.54g

NMR and GPC curves are shown below in separate figures. Table A1 consings the amount used for each synthesis.

Tableau A.1 Amounts of each reagent used for the copolymer synthesis.

Dispersants	Structures	1	ABV	CEM	EHA	Dioxane	cross-linker
		(g)					
1	(CEM) _{17-co} -(EHA) ₆	0.078	9.81x10 ⁻³	2.665	0.302	7	0
2	(CEM) _{6-co} -(EHA) ₁₄	0.125	0.015	1.42	1.46		
3	(CEM) _{30-co} -(EHA) ₅	0.028	3.3x10 ⁻³	2.87	0.108		
4	(CEM) ₃₅	0.065	7.65x10 ⁻³	2.935	0		
5	(CEM) _{1-b} -(EHA) ₇	0.078	9.81x10 ⁻³	2.665	2.665	6	
6	(CEM) _{4-b} -(EHA) ₁₂	0.125	0.015	1.42	1.46		
7	star (CEM) _{11-b} -(EHA) ₇	0.078	9.81x10 ⁻³	2.665	0.302	7	0.202
8	star (CEM) _{4-b} -(EHA) ₁₂	0.125	0.015	1.42	1.46		

A.5 CNT purification

The purification procedure was identical for MWNT and SWNT, and was adapted from Musumeci *et al.*^[108] In short, CNTs (200 mg) were suspended in 100 mL of a 1-mol/L HCl aqueous solution and dispersed by sonication for 5 min using a (amplitude 20%). The suspension was then centrifuged at 3500 rpm for 10 min at room temperature and the CNTs were then collected and separated from the supernatant. This procedure was repeated 5 times. The procedure was then repeated using nanopure water rather than the acidic solution, until the pH of the supernatant became neutral. The CNTs were then dried overnight in an air-convection oven at 70°C.

A.6 CNT dispersion

In a vial containing 5 mg of CNT, different concentrations of dispersants were added to 5 or 10mL of organic solvent (see tables below for CNT concentrations). The various concentrations are summarized in Table 1 below. The suspension was stirred using a small magnetic stir bar and was immersed in an ice bath at 0°C using a Fisher Scientific sonic dismembrator model 500 manual (tip diameter 0.125in) and was sonicated at 30% amplitude during 10 minutes. The function of the ice-bath was to avoid a large temperature increase during sonication. During sonication, magnetic stirring was necessary to promote the homogeneous sonication of the entire volume. Care was taken in order the sonicator tip not to touch the magnetic stir bar and the vial. Stable CNT dispersions in organic medium with no visible aggregate resulted from the sonication when sufficient amount of dispersant was used.

Tableau A.2 Various concentrations of dispersants containing 5mg of CNT in 10 mL of organic solvents

Dispersants (g/L)	CNT (mg)	Organic solvents (mL)
0.1	5	10
0.2		
0.4		
0.6		
0.8		
1.0		
1.2		
1.6		
2.0		

In order to prepare dispersions devoid of free surfactant, the dispersion was dried by removing the solvent by rotary evaporation. The CNTs were then washed with isooctane to remove excess dispersant, and the CNTs were collected by filtration and dried. The resulting CNTs could be redispersed into isooctane in a sonication bath.

A.7 Determination of adsorption isotherm

From each dispersion prepared as indicated above, a 3 mL aliquot was removed and filtered on a nylon filter (0.22 μm cutoff) to separate the CNT dispersion from the serum. The concentration of free dispersant in solution, C_{free} was determined by UV-Vis spectrophotometry using an Ocean Optic spectrophotometer operating at a wavelength of 305 nm which corresponds to the maximum of adsorption of the trithiocarbonate. Certain preparations were diluted in order to fall in the concentration range for which the Beer-Lambert law was linear. Control experiments performed in the absence of CNT demonstrated that hold-up of the dispersant on the membrane was negligible. From the total concentration of surfactant used to prepare the dispersion, one could calculate the amount of dispersant adsorbed on the nanotubes

($C_{\text{adsorbed}} = C_{\text{total}} - C_{\text{free}}$). The adsorption of the dispersant is expected to show a Langmuir-type behavior, as expressed by

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s C_{\text{free}}}{C_{\text{free}} + a} \quad (3.1)$$

where Γ is the surface coverage of surfactant in mol/m². Γ_s is the saturation coverage, which corresponds to the value of Γ when a continuous monolayer of unimers is adsorbed at the surface and a is the desorption equilibrium constant (unit mol/L) which also corresponds to the dispersant concentration necessary to cover 50% of the surface. Experimentally, Γ values are obtained from

$$\Gamma = \frac{(C_{\text{total}} - C_{\text{free}}) V}{S w_{\text{CNT}}} \quad (3.2)$$

where S is the specific surface of the CNT (as determined by BET), w_{CNT} is the amount of CNT in grams used for the experiment, and V is the dispersion volume in litres. The values of Γ_s and a were obtained upon fitting the curve $\Gamma = f(C_{\text{free}})$ using Sigma-Plot automated non-linear regression routine for Langmuir isotherms. Tables consigning the various concentrations of C_{adsorbed} , C_{total} , C_{free} and Γ are consigning in Tables at the end of supporting information section.

A.8 Scanning electron microscopy (SEM)

A glass slide was thoroughly washed (using standard Piranha procedure) and was dip coated (1 dip at 200 mm/minute) in an isooctane dispersion prepared with SWNT at 1 g/L dispersed with CEM₁₁-b-EHA₇ at 1 g/L. The sample was analyzed with a Hitachi S-4700 SEM equipped with an EDX.

A.9 Transmission electron microscopy (TEM)

Samples of dispersed CNT were diluted with isooctane to achieve a concentration of approx 0.01 g/L. A 20 μ L drop of the diluted dispersion was deposited on a Lacey grid (mesh 200). The grid was dried overnight and analyzed with a Jeol JEM-2100F microscope equipped with a field emission gun running at 200 kV.

A.10 Polymer analysis

A.10.1 Gel permeation chromatography (GPC)

The GPC analysis of the polymers was performed on Viscotek VE 2001 GPC max dual piston solvent sample module. The detectors employed to measure the absolute molecular weights were double detectors systems containing detector (Wyatt technology Dawn EOS) with a multi-angle laser light scattering (MALLS) and Wyatt Technology Optilab DSP Refractive Index Detector. The columns employed were 2 PLgel 10 μ m (Agilent) MIXED-LS and the solvent/ mobile phase was THF (high purity solvent, HPLC grade with 250 ppm of 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT)). Temperature: detectors = 40°C and columns = 40°C.

A.10.2 Nuclear magnetic resonance (NMR)

Spectra were recorded on a spectrometer at 600 MHz, using deuterated chloroform (CDCl₃) as solvent. For the ¹H NMR (8 scans, T = 40°C), a recycling delay of 30s (1 minute for star polymers) between two scans was used in order to ensure full relaxation. For the ¹³C NMR (512 scans, T = 40°C) an ungated decoupling sequence with a pulse angle of 20° and a delay of 10s between two scans was used in order to ensure quantitative measurements. As this ¹³C NMR sequence yields quantitative results.

A.11 Characterization by atomic force microscopy (AFM)

All AFM images were taken with a Veeco Dimension 5000 microscope equipped with Nanoscope V controller (Bruker/ Veeco, Santa Barbara, USA). Gold coated silicon nitride tips purchased from Bruker with a nominal spring constant of ~ 0.1 N/m and resonance frequencies between 8 and 25 KHz were used. The SWNT/ (CEM)₁₁-b-(EHA)₇ dispersion was spin coated on a mica wafer, using Chemat Technology KW-4A spin-coater operating at 1000 rpm for 60 s. In order to remove excess dispersant, sample was heated at 400°C for 10h prior observation by AFM. Data analysis was performed using the nanoscope analysis software (version 1.3). All images were taken at room temperature using tapping mode. AFM images were also exploited to generate the length distributions of dispersed SWNTs for samples sonicated at various sonication times. All lengths of individual SWNT were measured using the Gwyddion software and histograms from the AFM studies of length-separated fractions were obtained. Each histogram was constructed from measurements on at least 60 individual SWNTs.

A.12 Raman characterization of the SWNT dispersions

Raman spectra ranging from 170 cm^{-1} to 400 cm^{-1} were acquired on a Renishaw RM 3000 confocal microscope equipped with a laser of wavelength 514 nm. A drop of the dispersion to analyze was dropped on a glass slide. The position of the RBM bands were then analyzed using the software Peakfit from Systat. Spectra and their respective deconvolutions can be found in Figures A45-A51.

A.13 Encapsulation of the dispersed CNT by Poly (HEMA)

A dispersion (volume 10 mL) of CNT stabilized with (CEM)₁₁-b-(EHA)₇ was transferred to a 100 mL round-bottomed flask. A solution of AIBN (5 mL) was subsequently sealed and purged with nitrogen for 10 min and added to the CNT dispersion. The whole flask was then immersed in an oil bath with a temperature

setting of 70° C and was magnetically stirred. HEMA was mixed with 5 mL of solvent, was degassed with nitrogen and was injected into the flask at a rate of 1 mL/h. After monomer (HEMA) addition, the heating was continued for another hour to produce a black stable latex containing 2.8% solids, as measured thermogravimetrically. The final latex was characterized by transmission electron microscopy (TEM).

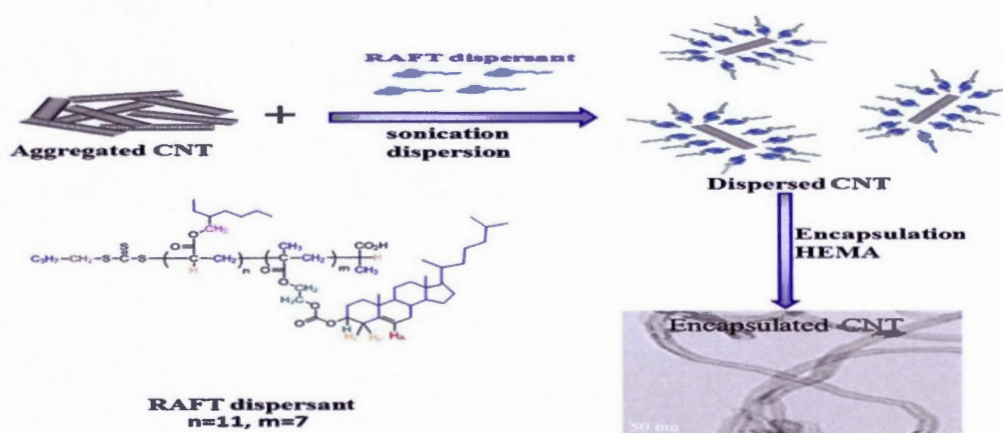


Figure A.3 Process for the CNT encapsulation in organic medium

Tableau A.3 Experimental conditions for the encapsulation and thickness of the polymer coating measure by TEM (see corresponding Figures)

Expt	Figure	CNTs (g)	(CEM) ₁₁ -b-(EHA) ₇ (g)	HEMA (g)	solvent	thickness (nm)
1	A52-56	0.005	0.01	0.075	isooctane	1.7
2	A57-60 ^a			0.075		variable
3	A61-64			0.05	dodecane	1.2
4	A65-68			0.1		2.1

AIBN= 8 mg. All encapsulation reactions were performed in 20 ml of solvent. ^a = batch addition of HEMA instead of semi-continuous addition

A.14 DFT Calculations

All the geometries were optimized using the quantum calculation software Gaussian09. [Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J., J. A.; ; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2009.] The optimizations were performed using the Density Functional Theory (DFT) approach method with the M05-2X functional and 6-31g(d,p) as the basis set. The different structures were allowed to relax alone without periodic limit condition. The relaxed molecules were then put in the presence of a graphene sheet. Graphene was modeled by 19 benzene rings placed in a hexagonal shape for a total of 72 atoms and 342 electrons. This structure granted a good available surface for adsorption of cholesterol and a reasonable time of calculation. The cholesterol was placed at approximately 2.6 Å from the graphene molecule. The adsorption energy was calculated by subtracting the sum of the energies of the two optimised molecules to the energy of the system with the two molecules.

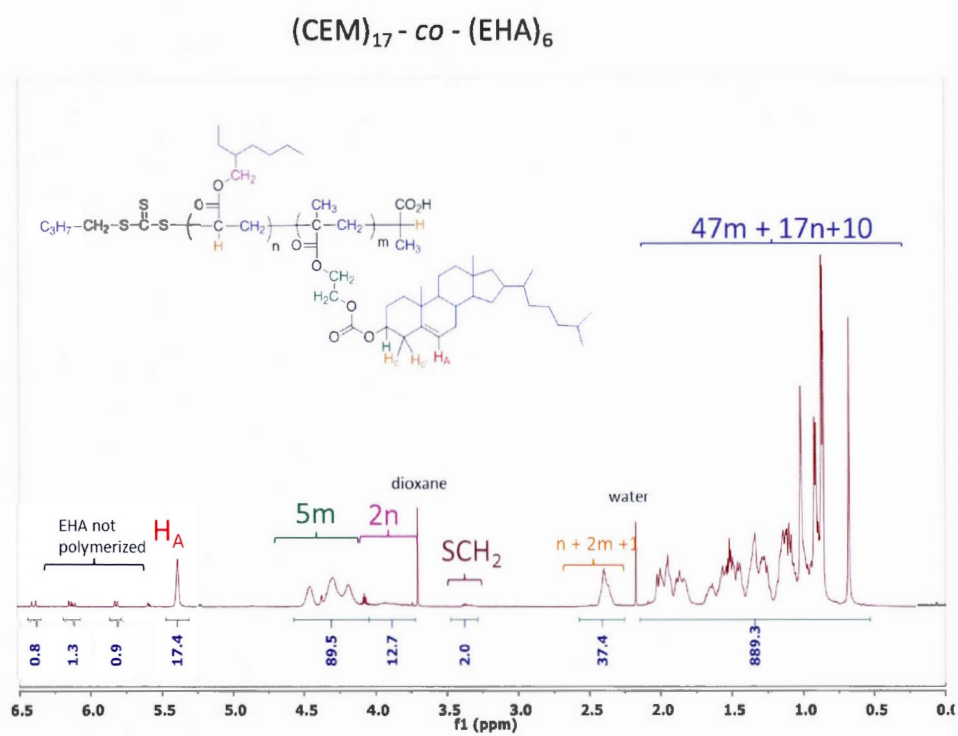


Figure A.4 ^1H NMR spectrum of the statistical copolymer $(\text{CEM})_{17}\text{-co-(EHA)}_6$

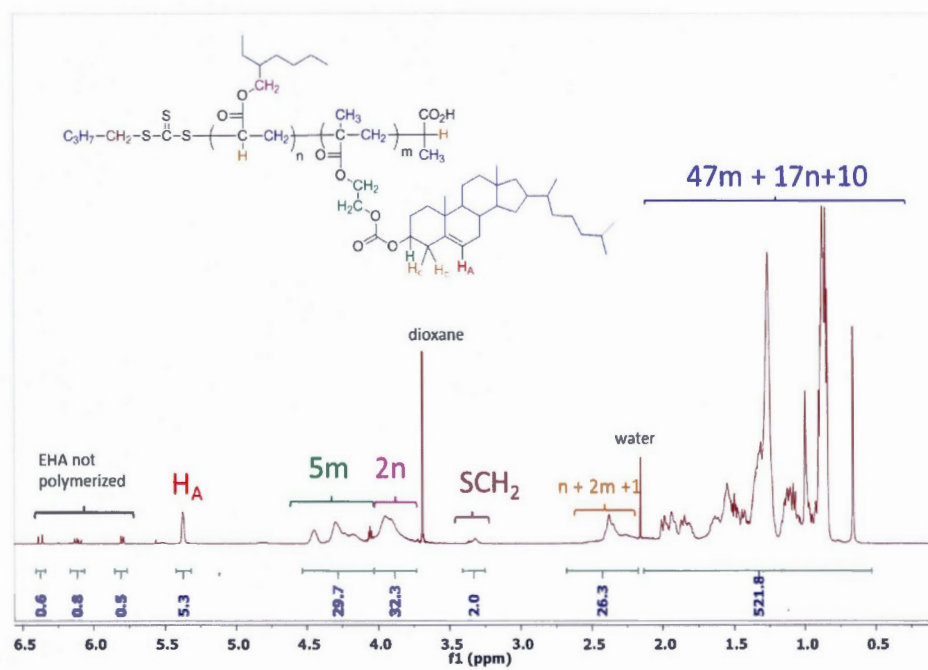


Figure A.5 ^1H NMR spectrum of the statistical copolymer $(\text{CEM})_6\text{-co-(EHA)}_{14}$

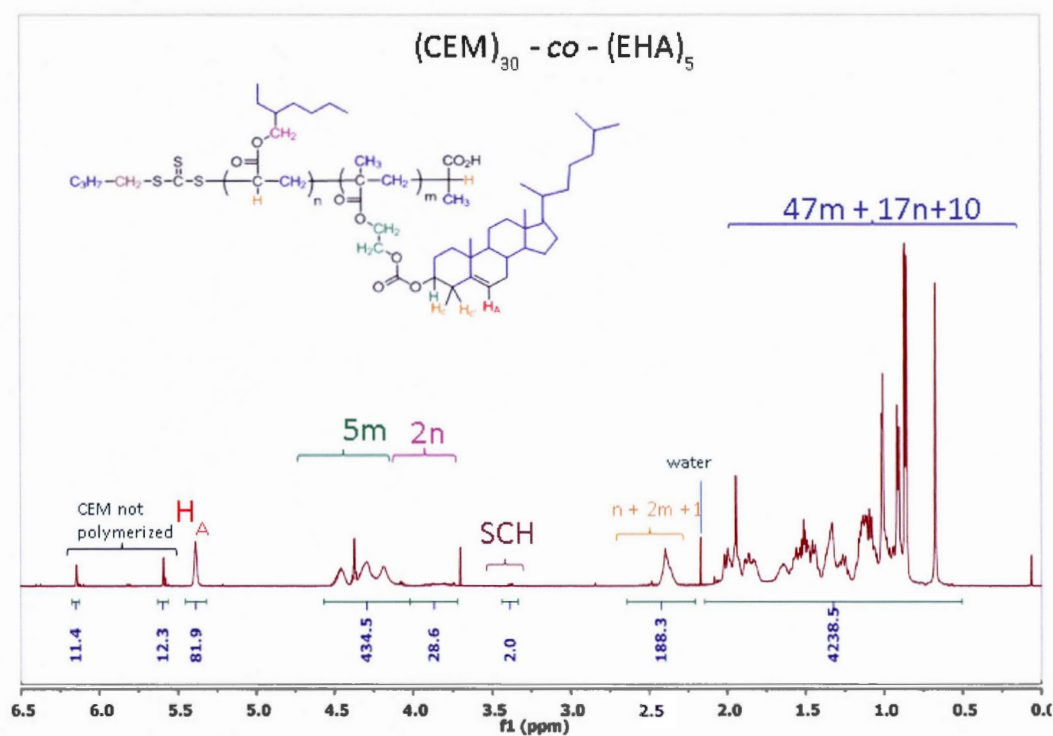


Figure A.6 ^1H NMR spectrum of the statistical copolymer $(\text{CEM})_{30}\text{-co-(EHA)}_5$

For this particular spectrum, the SCH_2 integral was too small to yield significant results. Therefore; the copolymer composition was calculated by assuming that all the EHA was inserted in the polymer (5 equivalents relative to RAFT chain transfer agent)

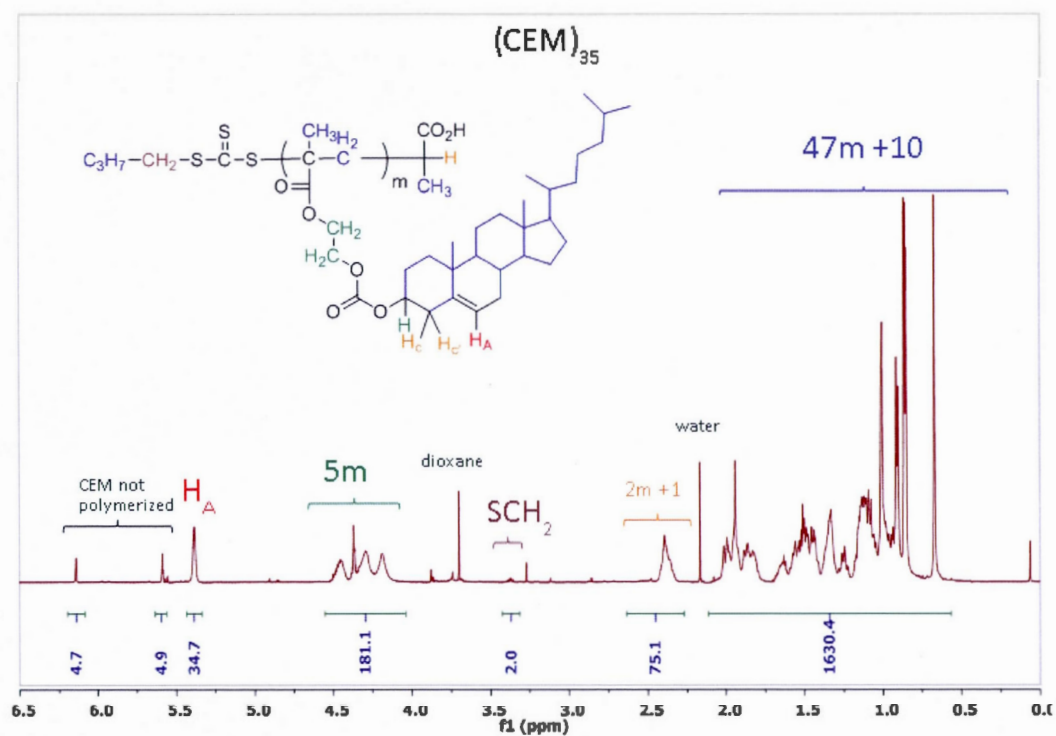


Figure A.7 ^1H NMR spectrum of the statistical copolymer $(\text{CEM})_{35}$

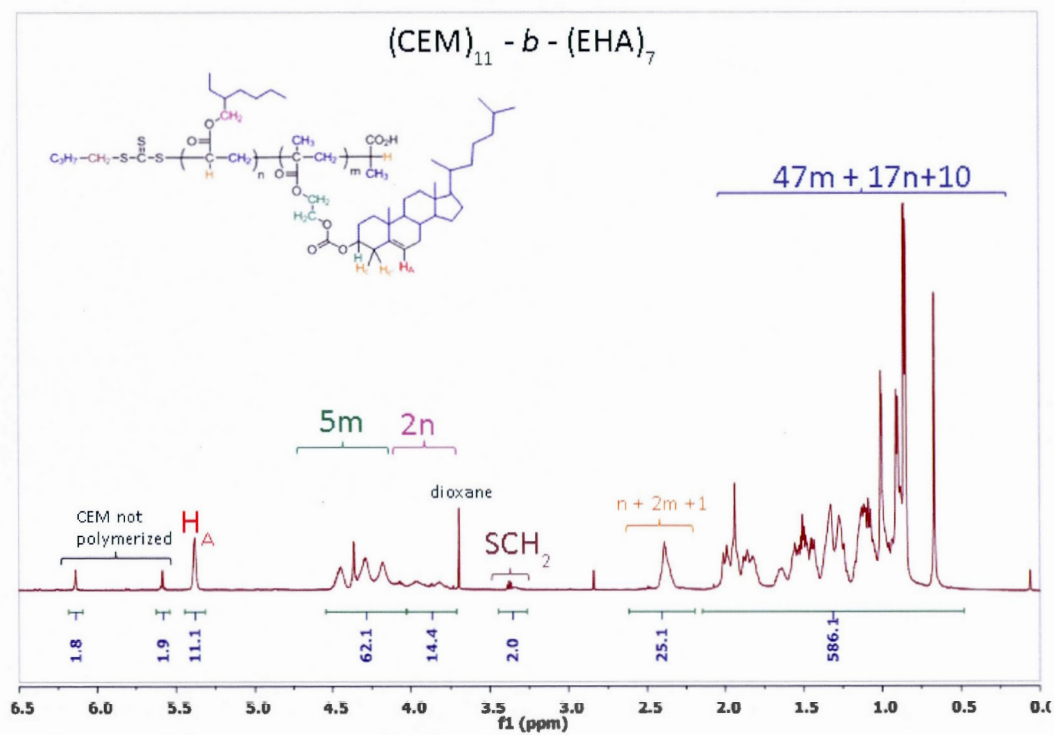


Figure A.8 ^1H NMR spectrum of the block copolymer $(\text{CEM})_{11}\text{-b-}(\text{EHA})_7$

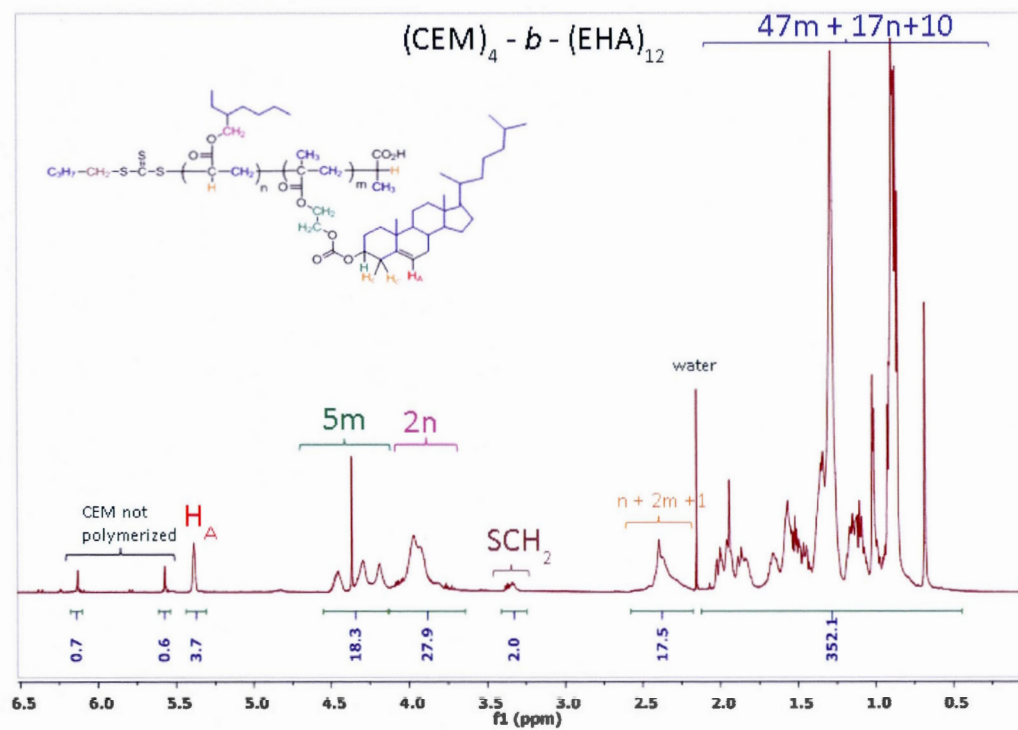


Figure A.9 ^1H NMR spectrum of the block copolymer (CEM)₄-boc-(EHA)₁₂

STAR (CEM)₄ - *b* - (EHA)₁₂

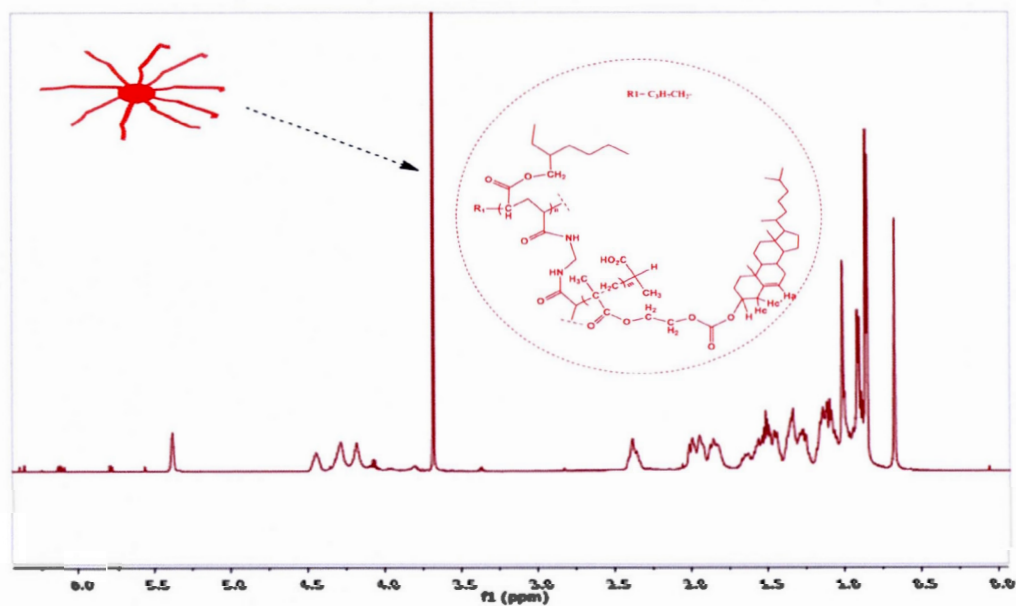


Figure A.10 ¹H NMR spectrum of the star copolymer (CEM)₄-*b*-(EHA)₁₂

STAR (CEM)₁₁ - *b* - (EHA)₇

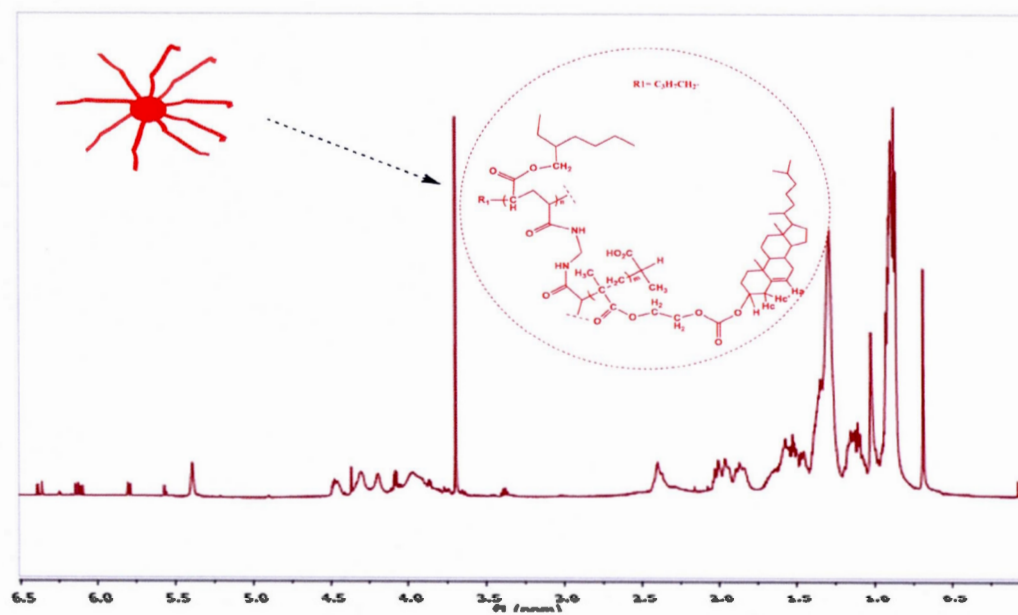


Figure A.11 ¹H NMR spectrum of the star copolymer (CEM)₁₁-*b*-(EHA)₇

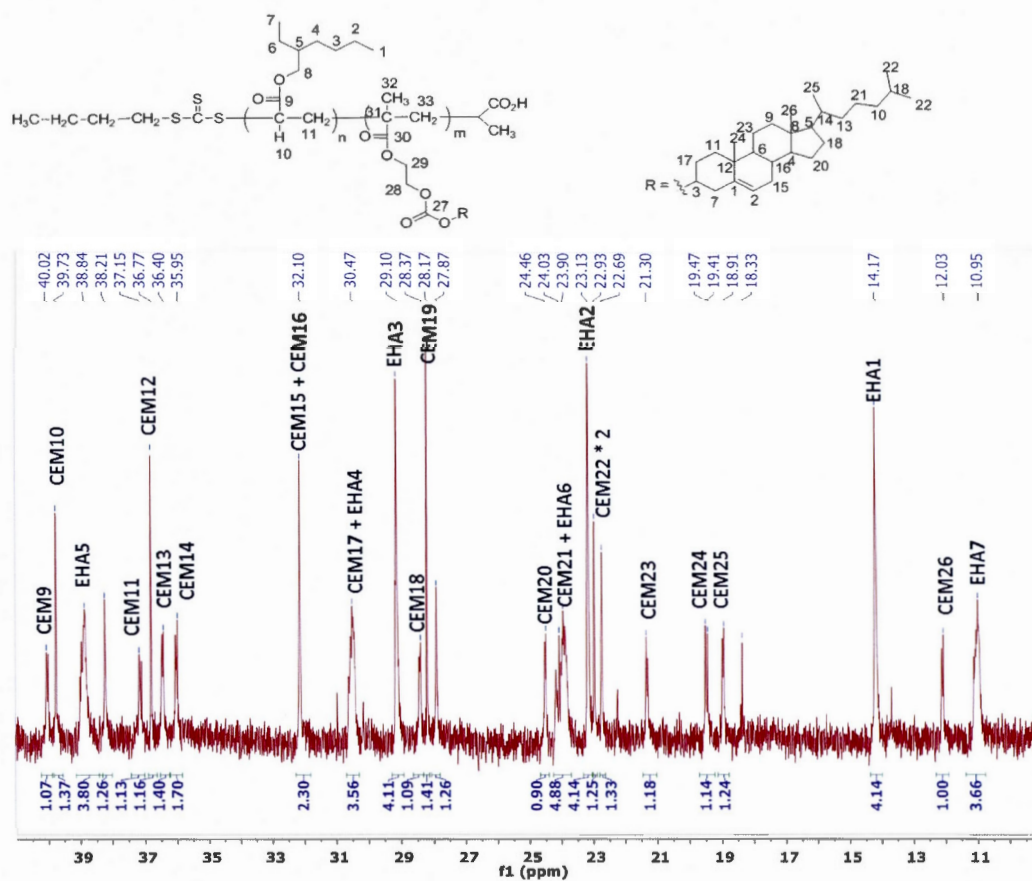
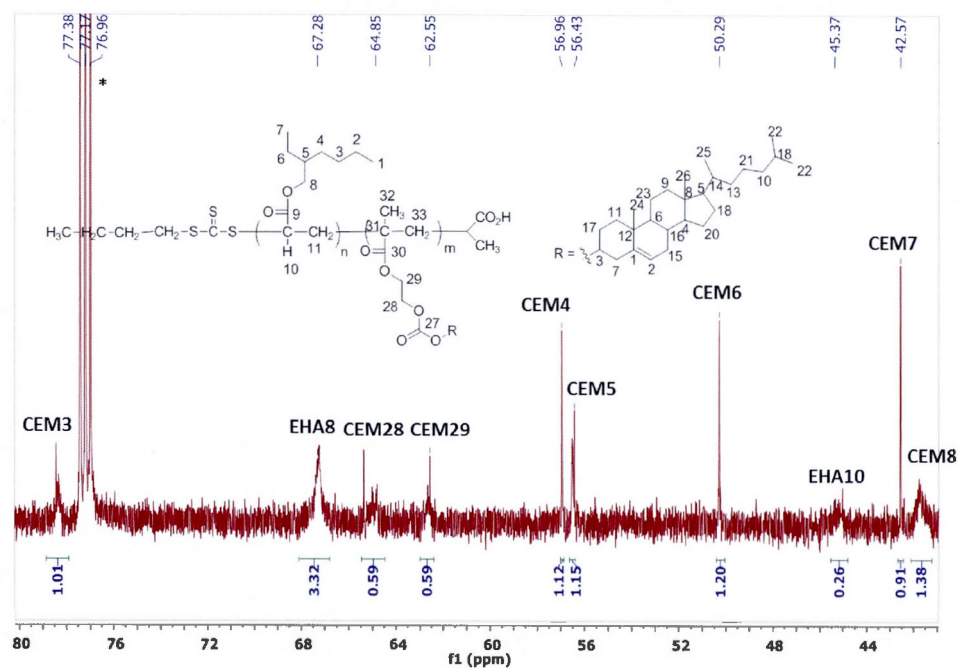
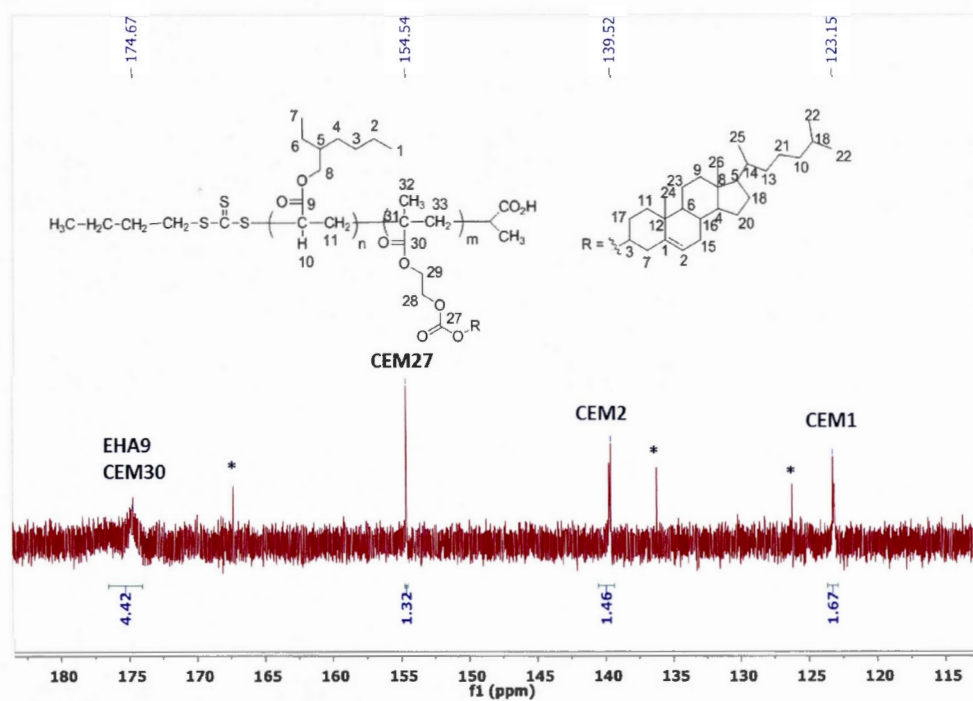


Figure A.12 ^{13}C NMR of the copolymer $(\text{CEM})_{17}\text{-co-}(\text{EHA})_6$ – Zoom of the aliphatic carbons section



* = solvent

Figure A.13 ^{13}C NMR of the copolymer (CEM) 17-co-(EHA) 6. Zoom of 40-80 ppm region



* = electronic noise

Figure A.14 ^{13}C NMR spectrum cutting of the copolymer (CEM)₁₇-co-(EHA)₆.
Zoom of the unsaturated carbons region

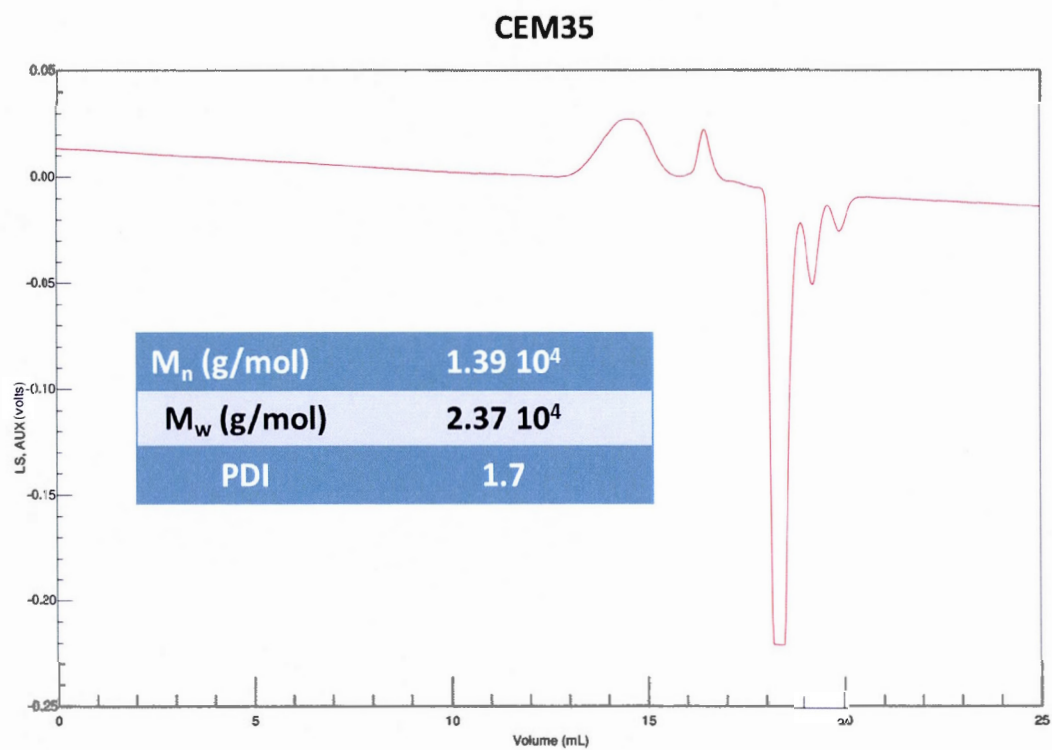


Figure A.15 GPC chromatogram for dispersant CEM₃₅

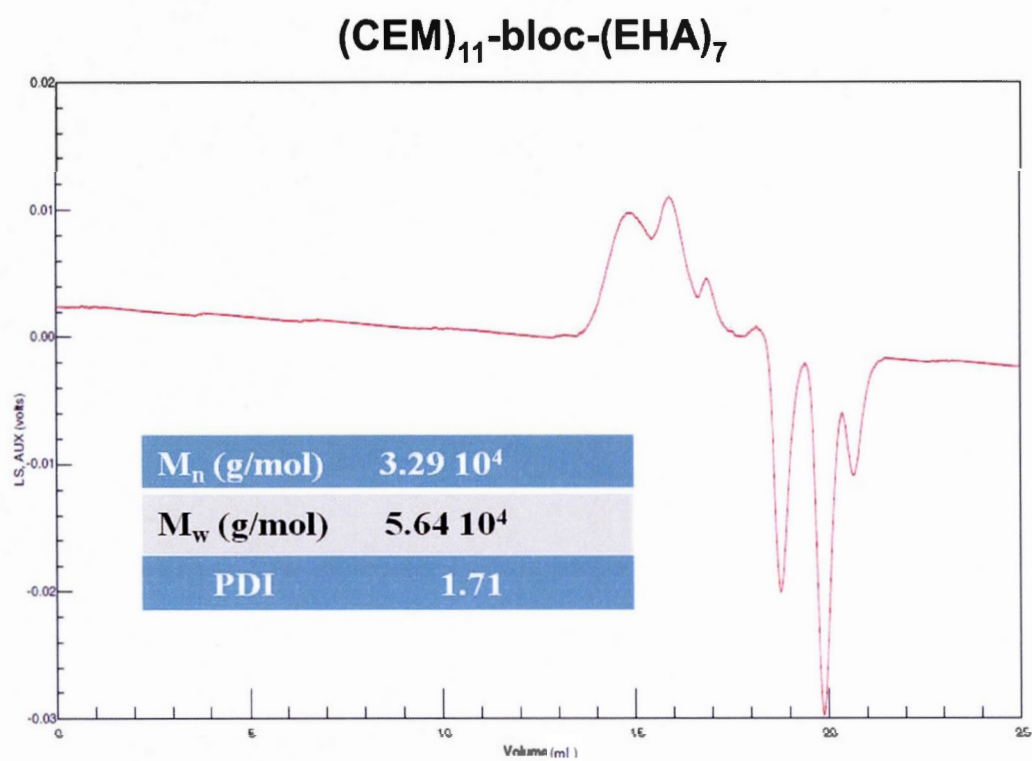


Figure A.16 GPC chromatogram for dispersant (CEM)₁₁-bloc-(EHA)₇

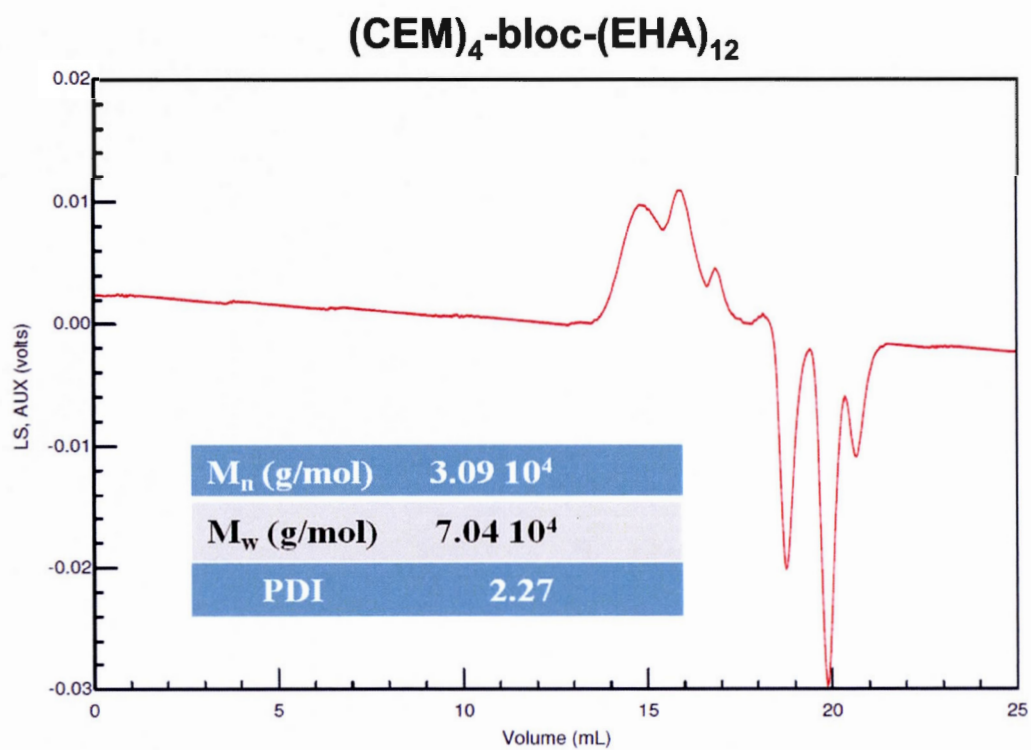


Figure A.17 GPC chromatogram for dispersant (CEM)₄-bloc-(EHA)₁₂

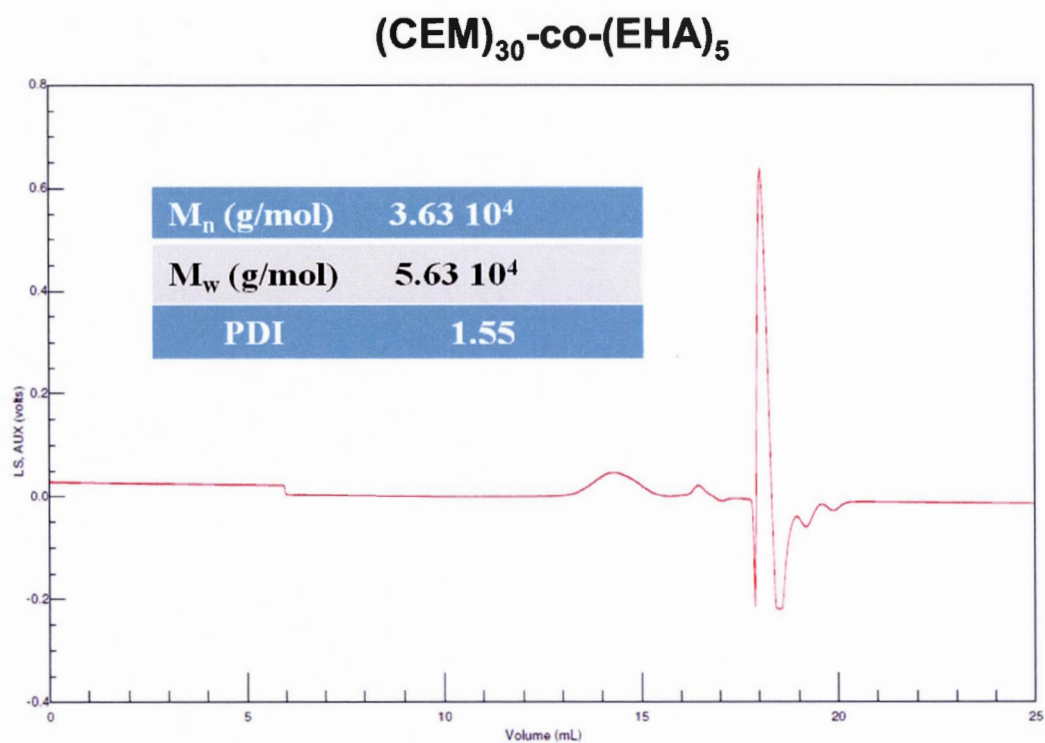


Figure A.18 GPC chromatogram for dispersant (CEM)₃₀-co-(EHA)₅

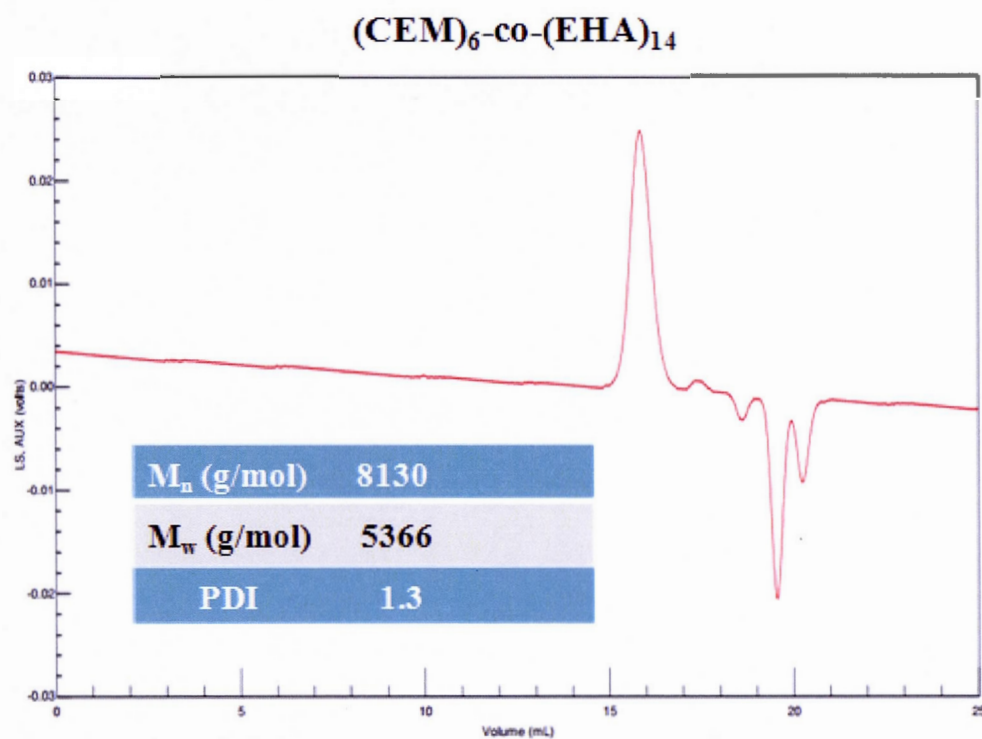


Figure A.19 GPC chromatogram for dispersant (CEM)₆-co-(EHA)₁₄

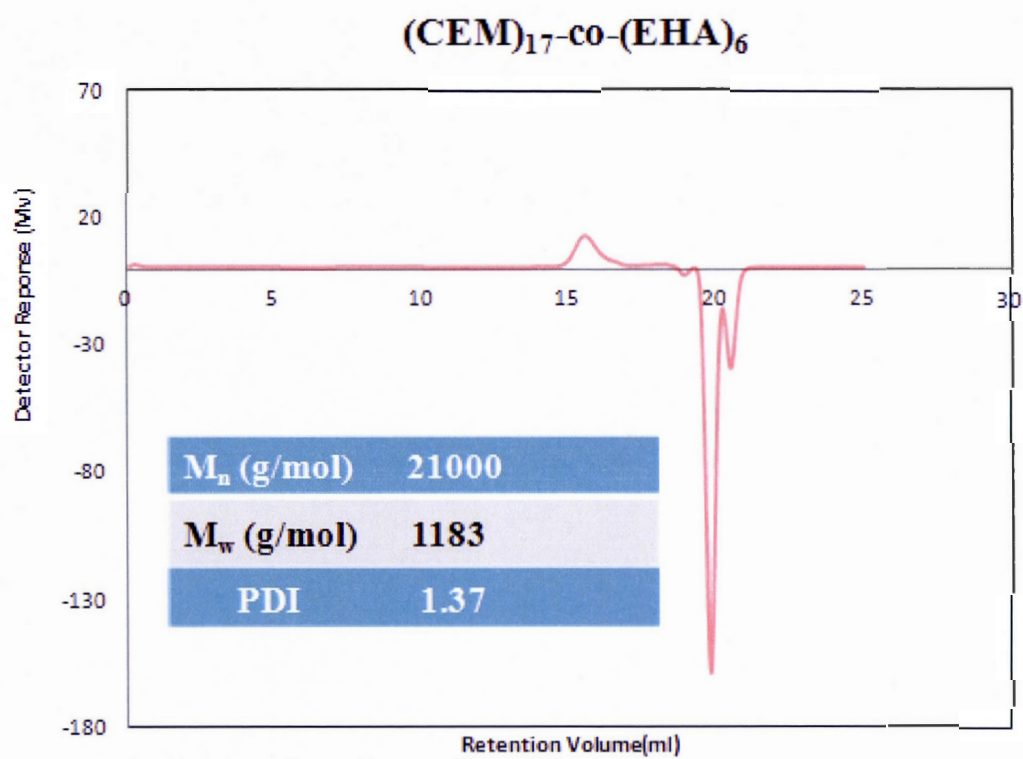


Figure A.20 GPC chromatogram for dispersant (CEM)₁₇-co-(EHA)₆

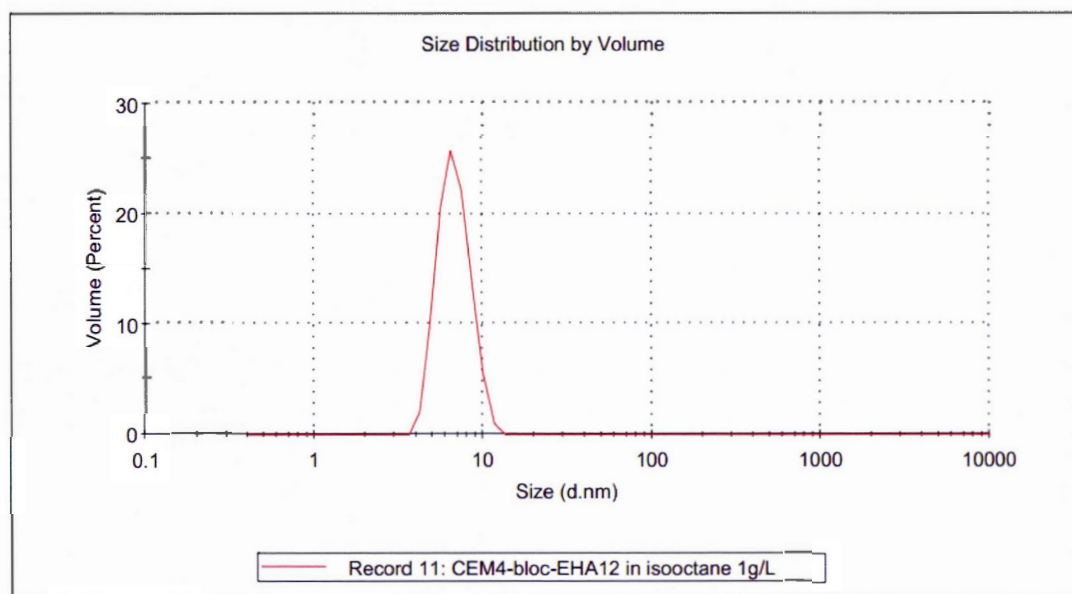


Figure A.21 Size distribution of CEM4-*b*-EHA₁₂ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering

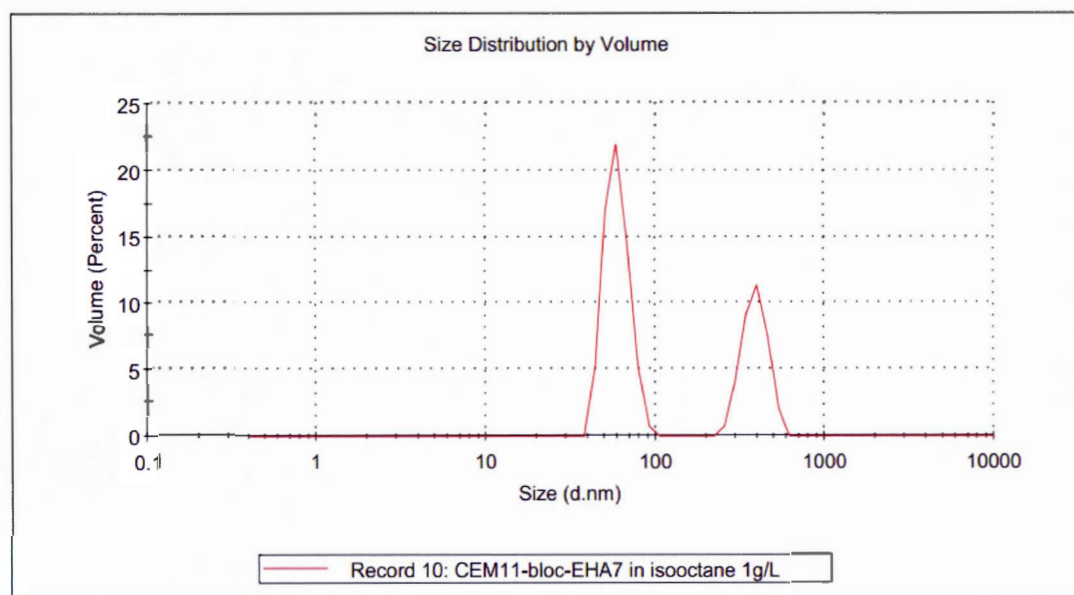


Figure A.22 Size distribution of CEM₁₁-*b*-EHA₇ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering

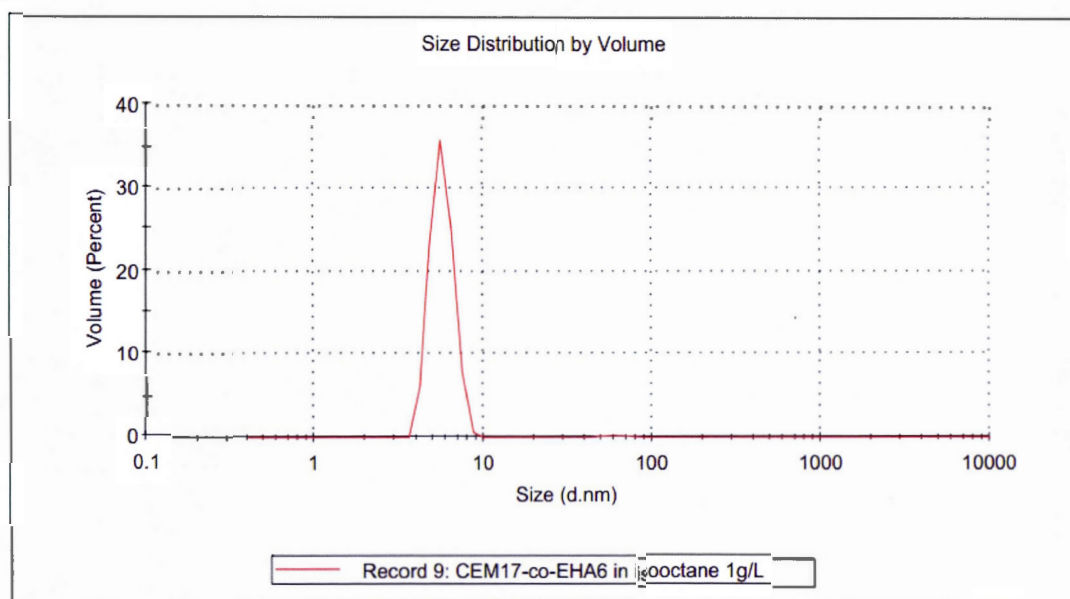


Figure A.23 Size distribution of CEM_{17-co}-EHA₆ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering

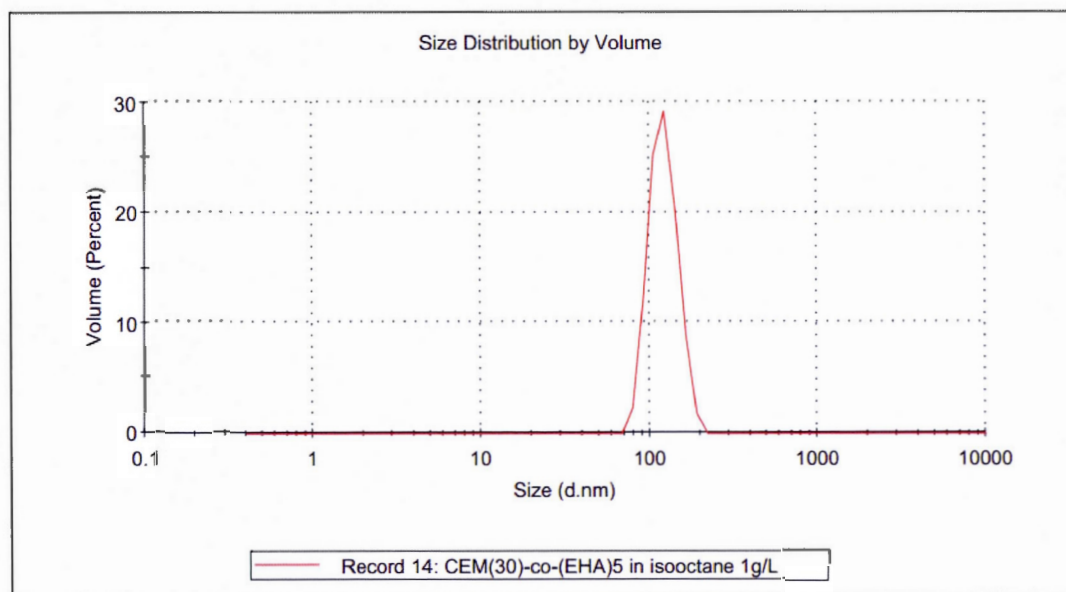


Figure A.24 Size distribution of CEM₃₀-co-EHA₅ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering

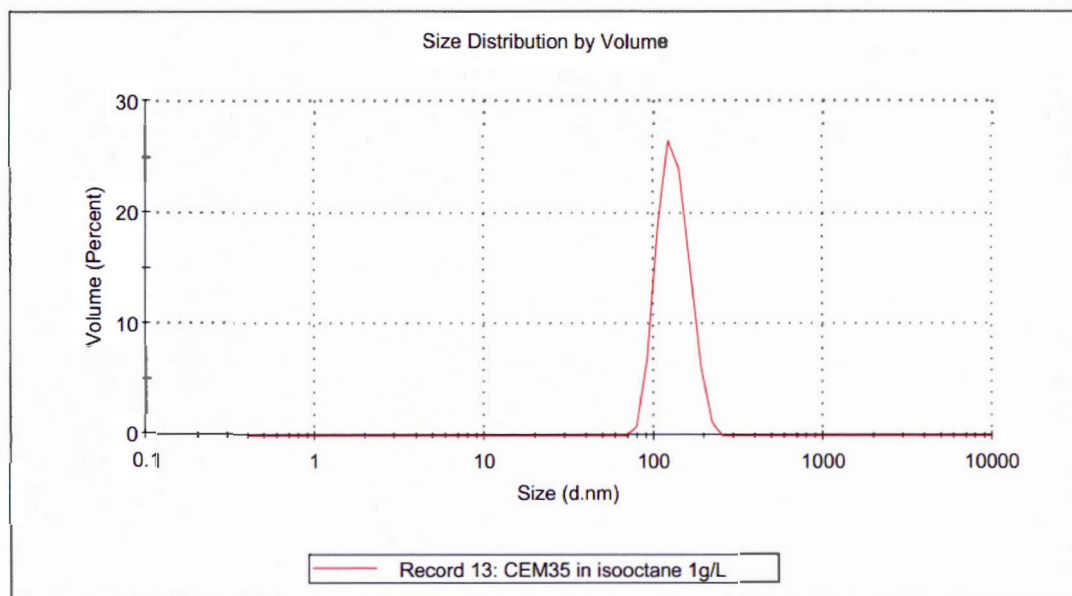


Figure A.25 Size distribution of CEM₃₅ in isooctane 1g/L by dynamic light scattering

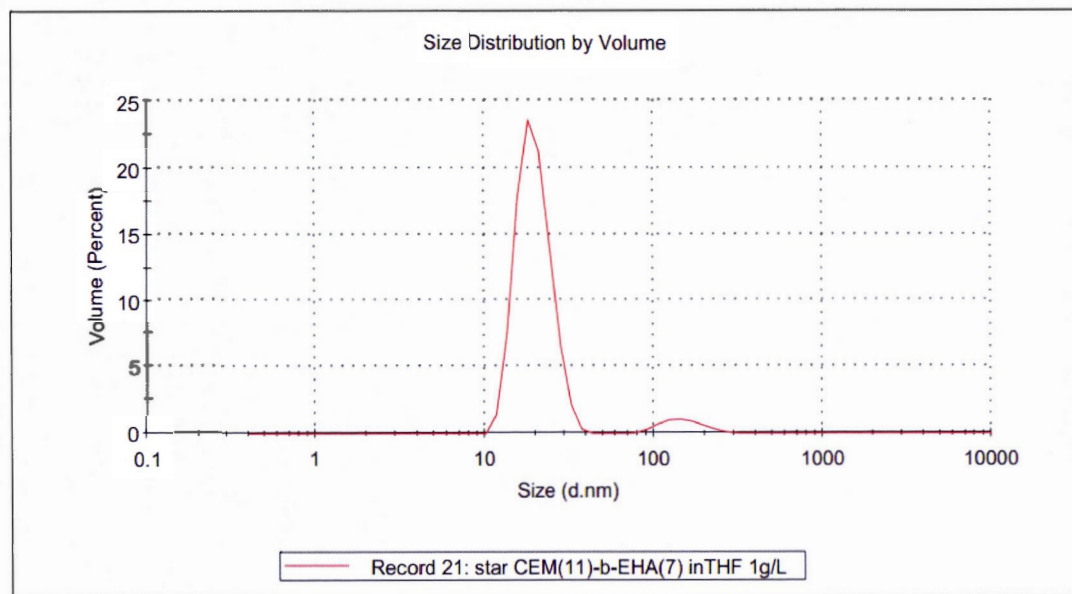


Figure A.26 Size distribution size of Star CEM₁₁-*b*-EHA₇ in THF 1g/L by dynamic light scattering

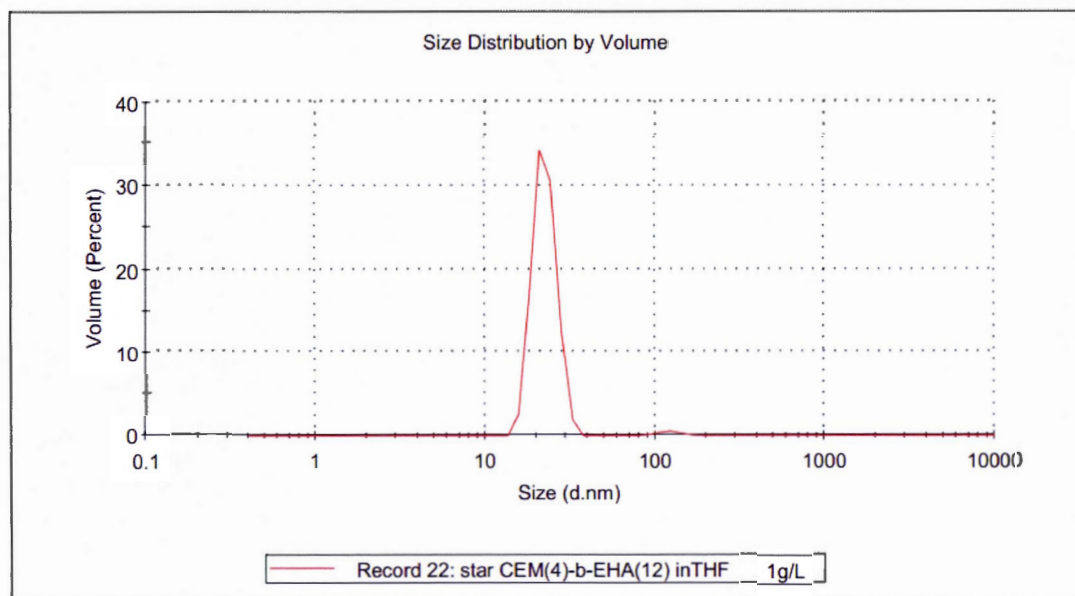


Figure A.27 Size distribution size of Star CEM₄-b-EHA₁₂ in THF 1g/L by dynamic light scattering

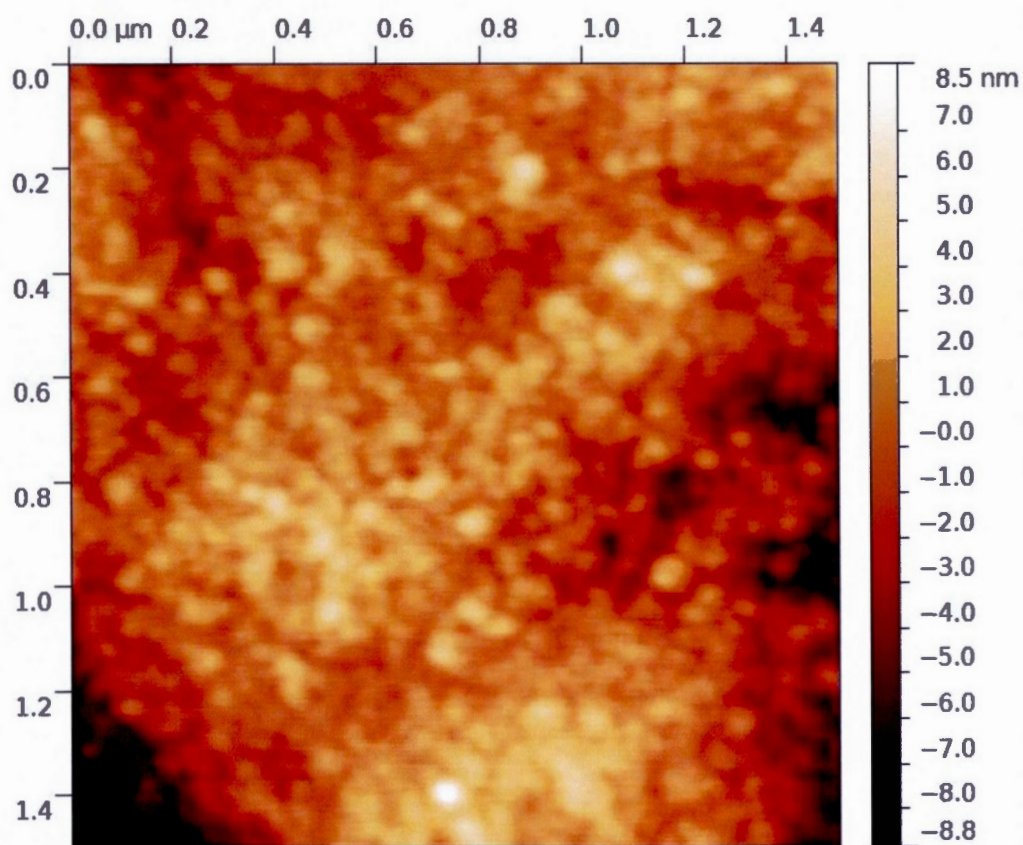


Figure A.28 Atomic force microscopy picture of the copolymer star-CEM₁₁-b-EHA₇ deposited on MICA by spin-coating a solution (3 g/L in THF). The particle size is 32 nm ($\sigma = 12$ nm) as measured on 130 particles



Figure A.29 Dispersion of MWNTs (0.5 g / L) (A) in isooctane and SWNT (0.5 g / L) (B) in THF with 0.1 g / L; 0.2g / L ;0.4 g / L; 0.6g / L ;0.8g / L; 1.0g / L; 1.2g / L ; 1.6g / L; 2.0g / L of polymeric dispersant (CEM)_{11-b}-(EHA)₇

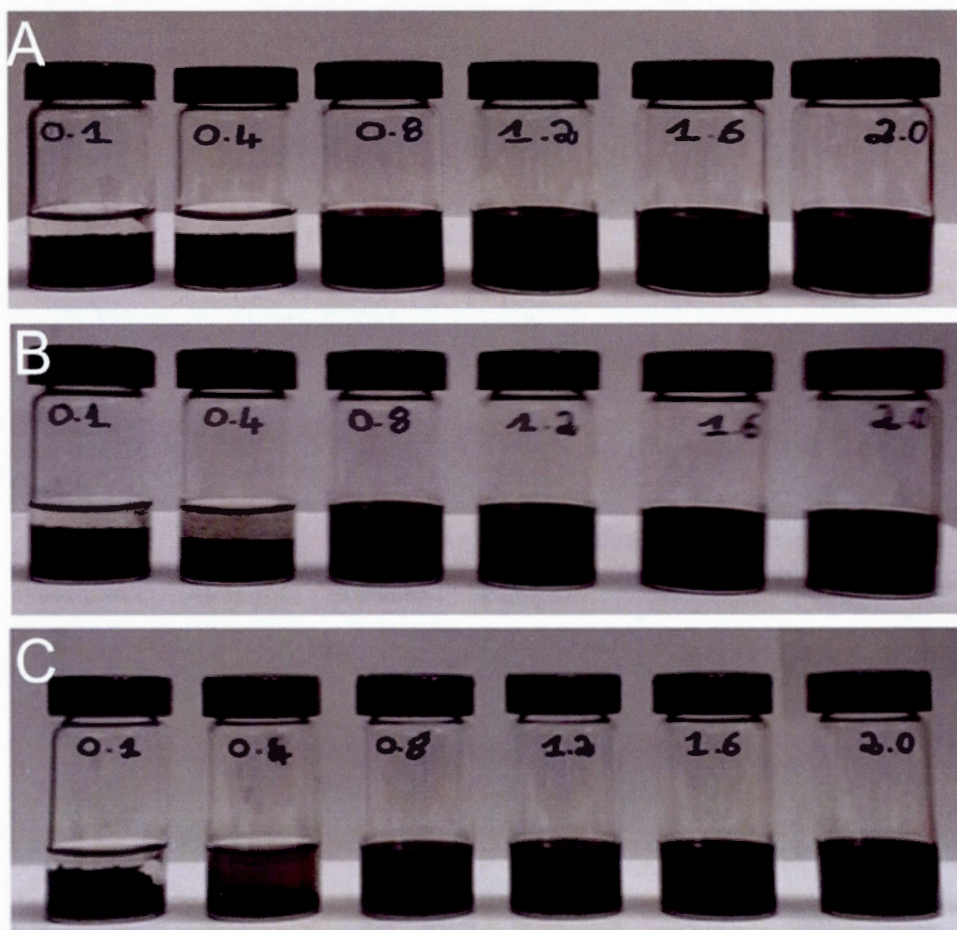


Figure A.30 (A) Dispersion of MWNTs (0.5 g /L) in isooctane with polymeric dispersant (CEM)_{17-co}-(EHA)₆; (B) and (C) redispersion of MWNT of (A) after the removing excess dispersant by centrifugation.

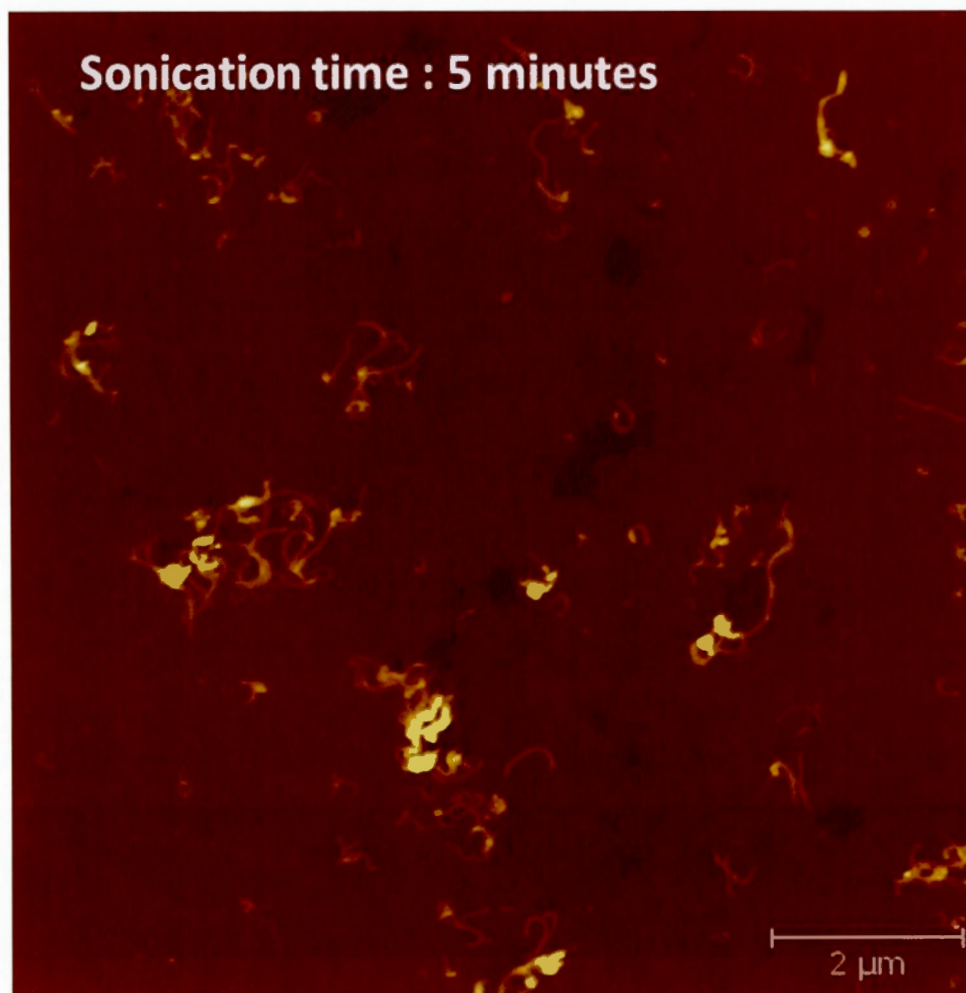


Figure A.31 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 5 minutes.

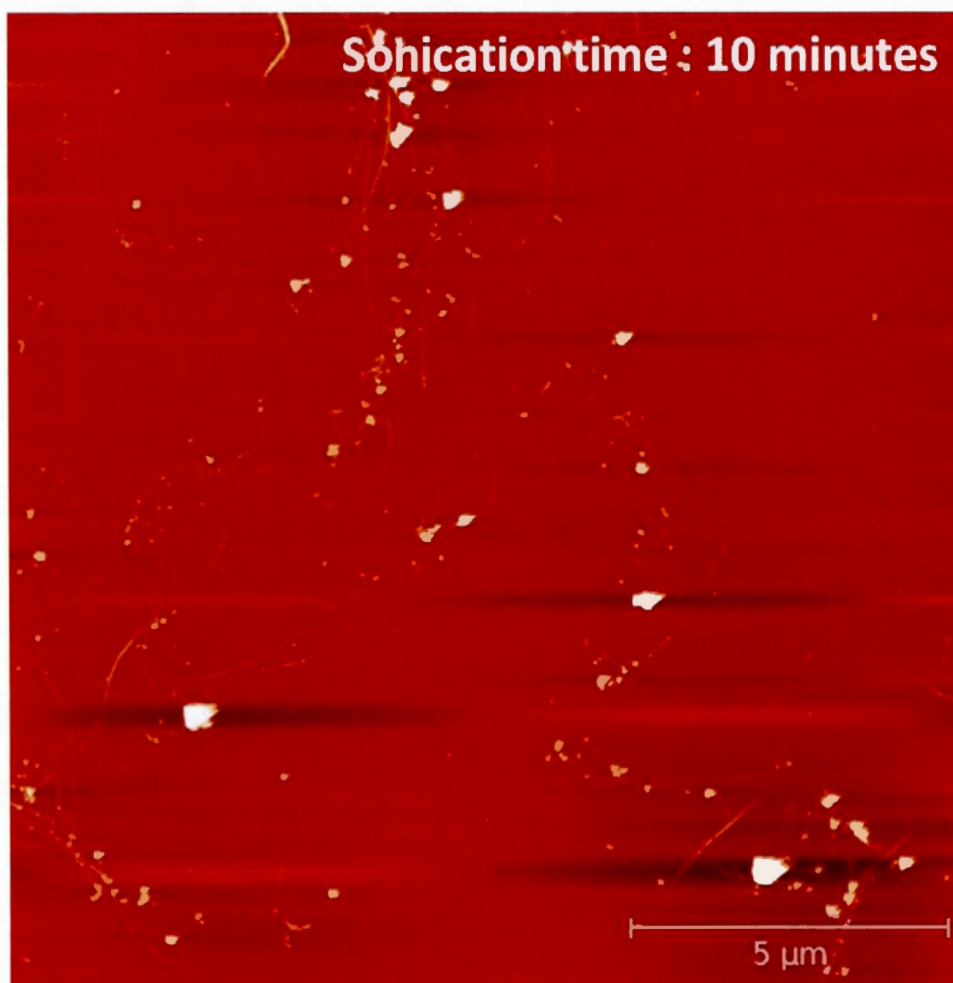


Figure A.32 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 10 minutes.

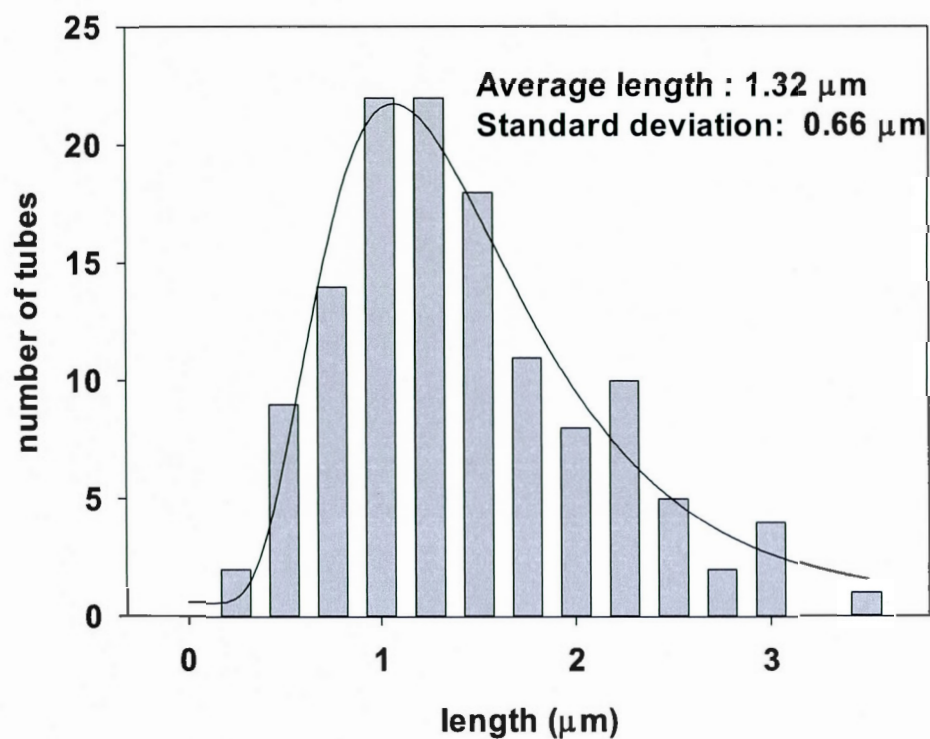


Figure A.33 Histogram of the SWNT lengths measured by AFM ($n = 128$ tubes). The conditions correspond to Figure S31. The curve is a fit of the distribution by a log-normal distribution.

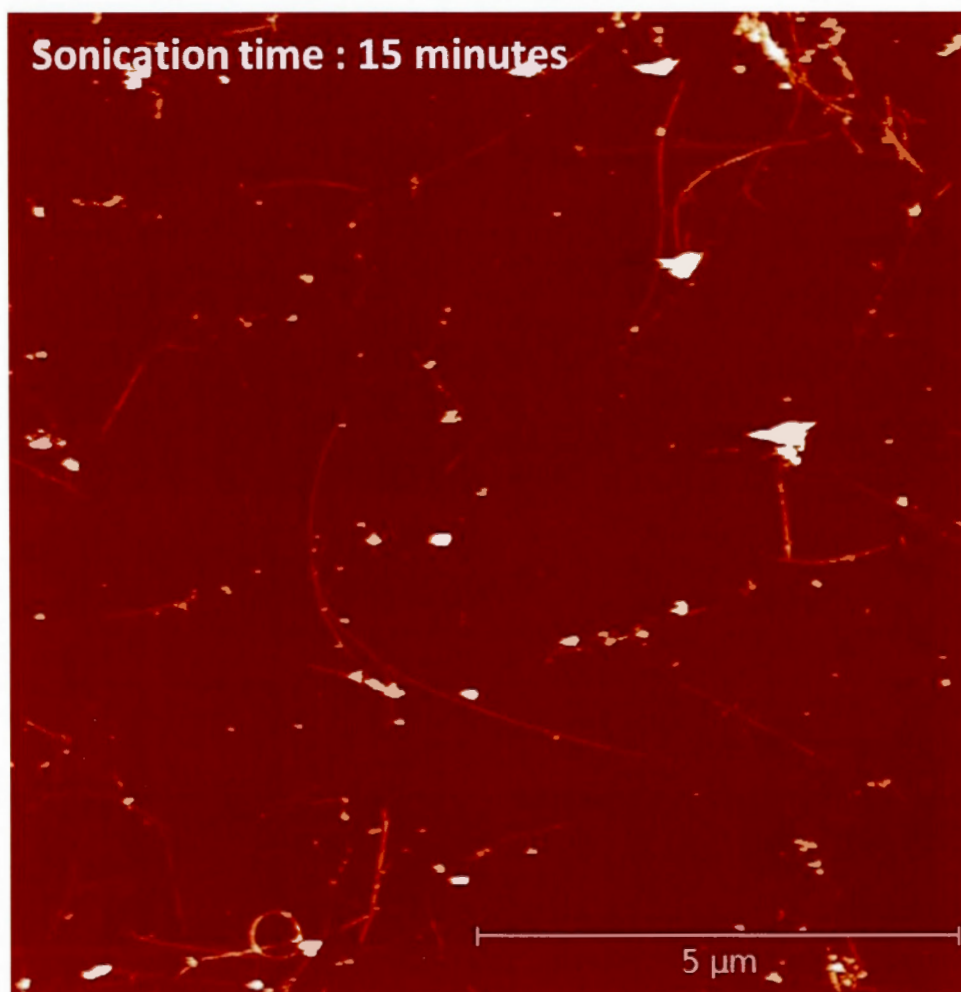


Figure A.34 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica. The dispersion was prepared by sonicating for 15 minutes.

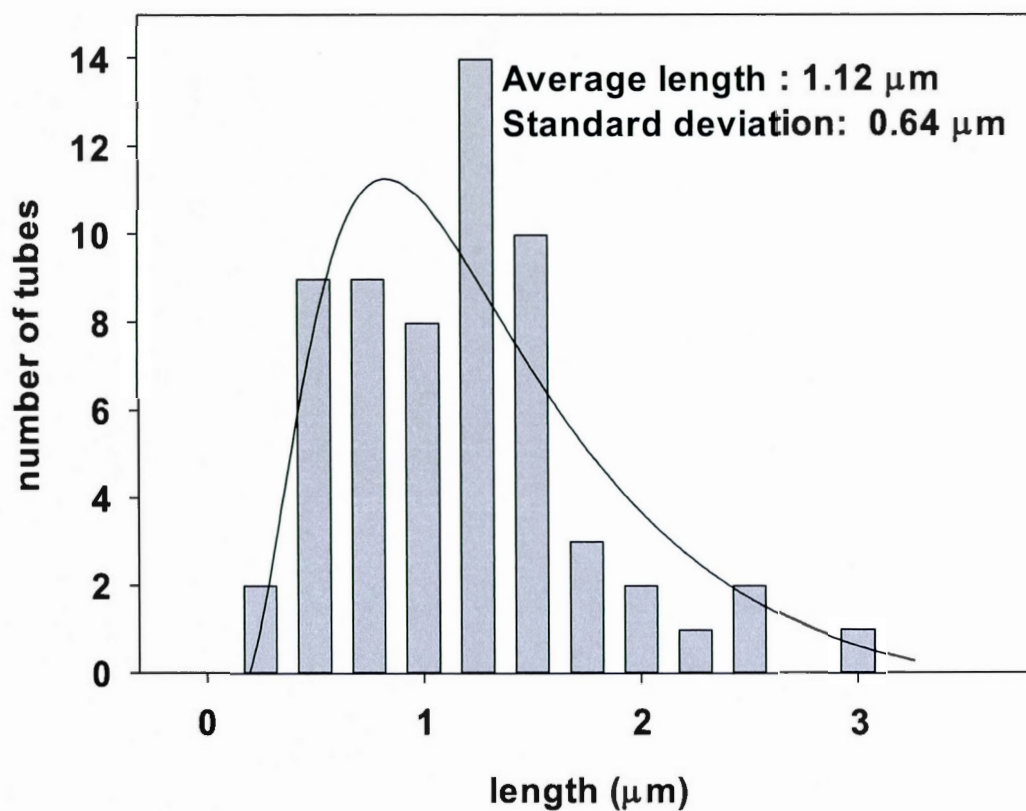


Figure A.35 Histogram of the SWNT lengths measured by AFM ($n = 62$ tubes). The conditions correspond to Figure S34. The curve is a fit of the distribution by a log-normal distribution

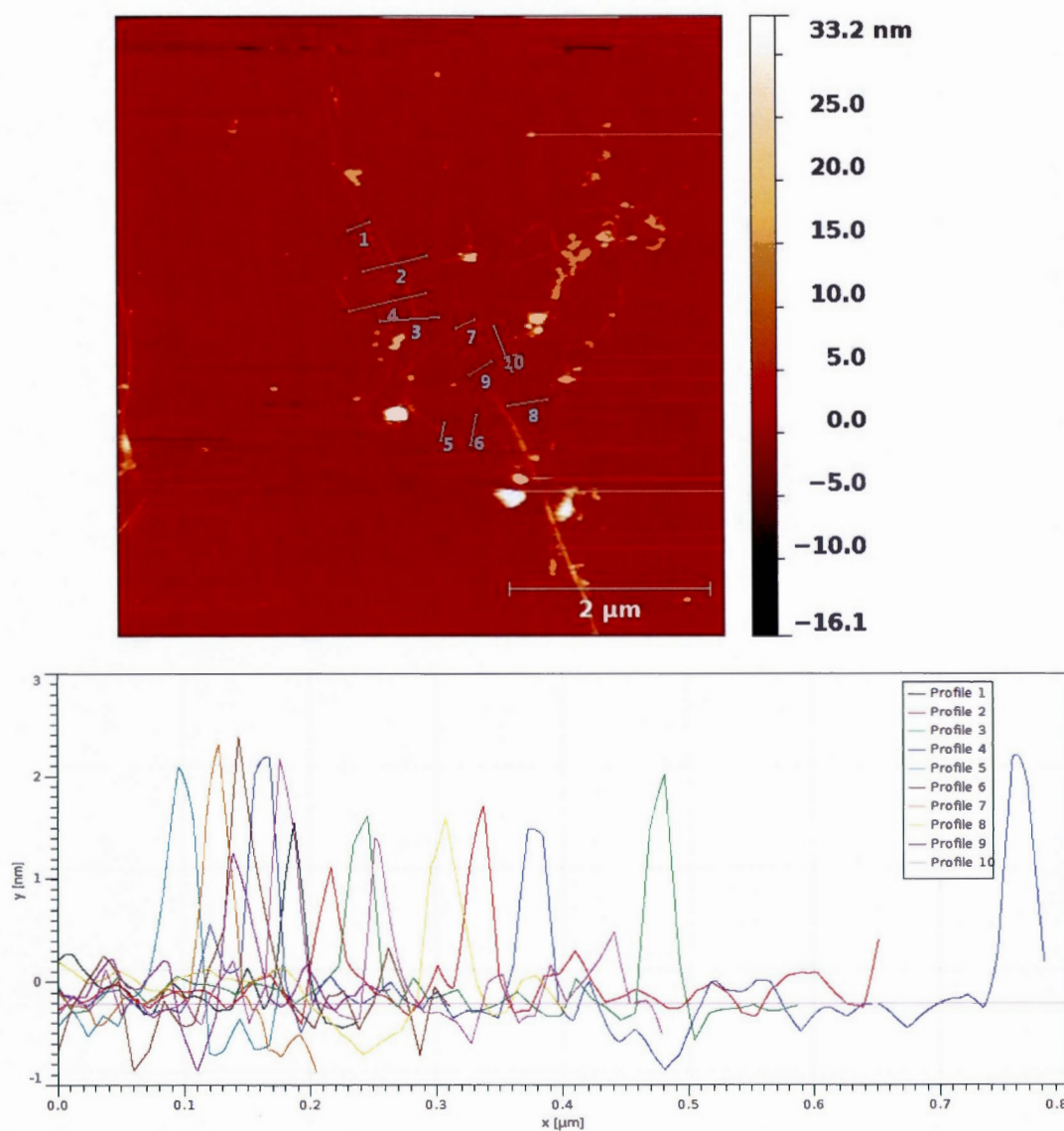


Figure A.36 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image

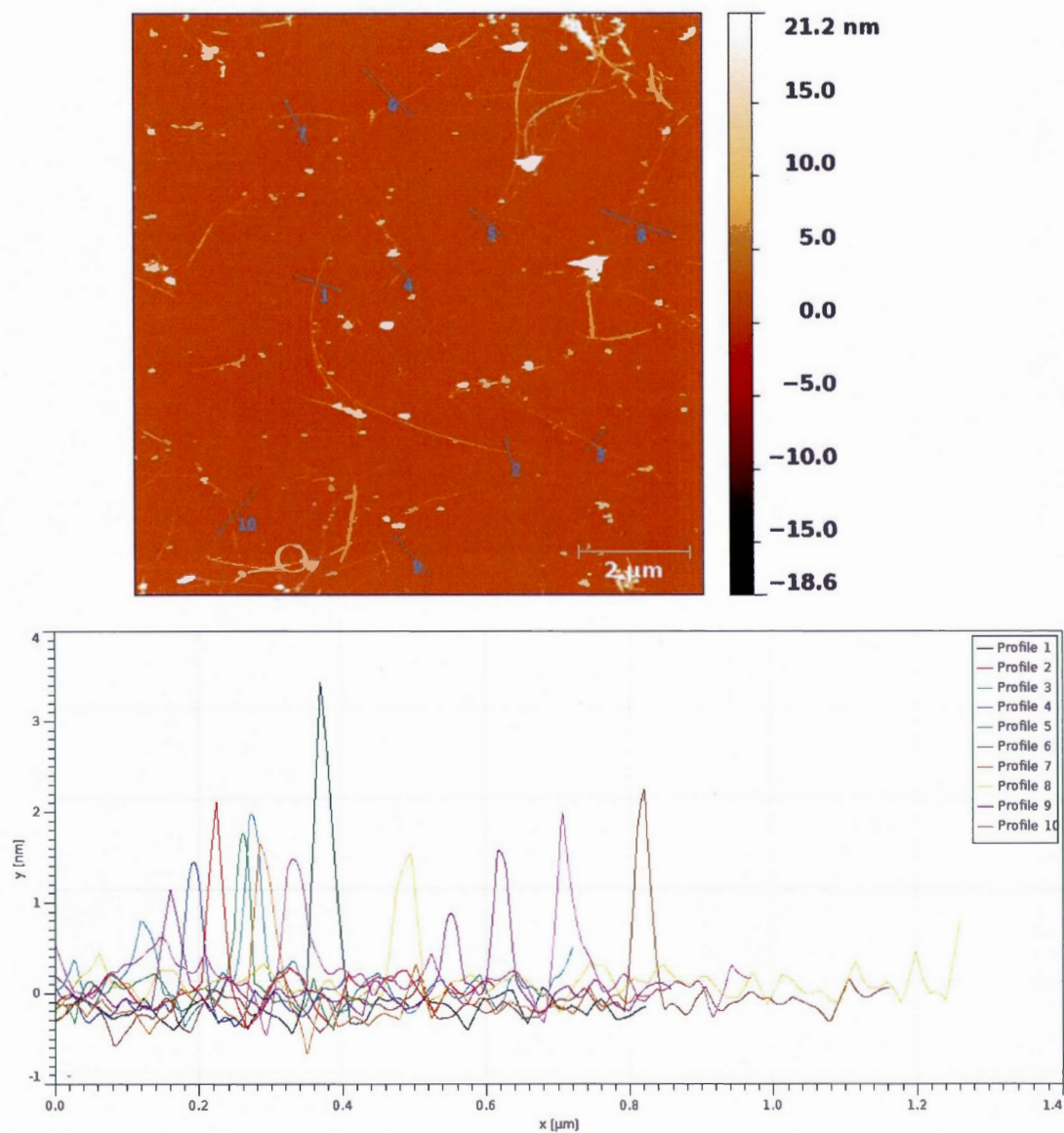


Figure A.37 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image

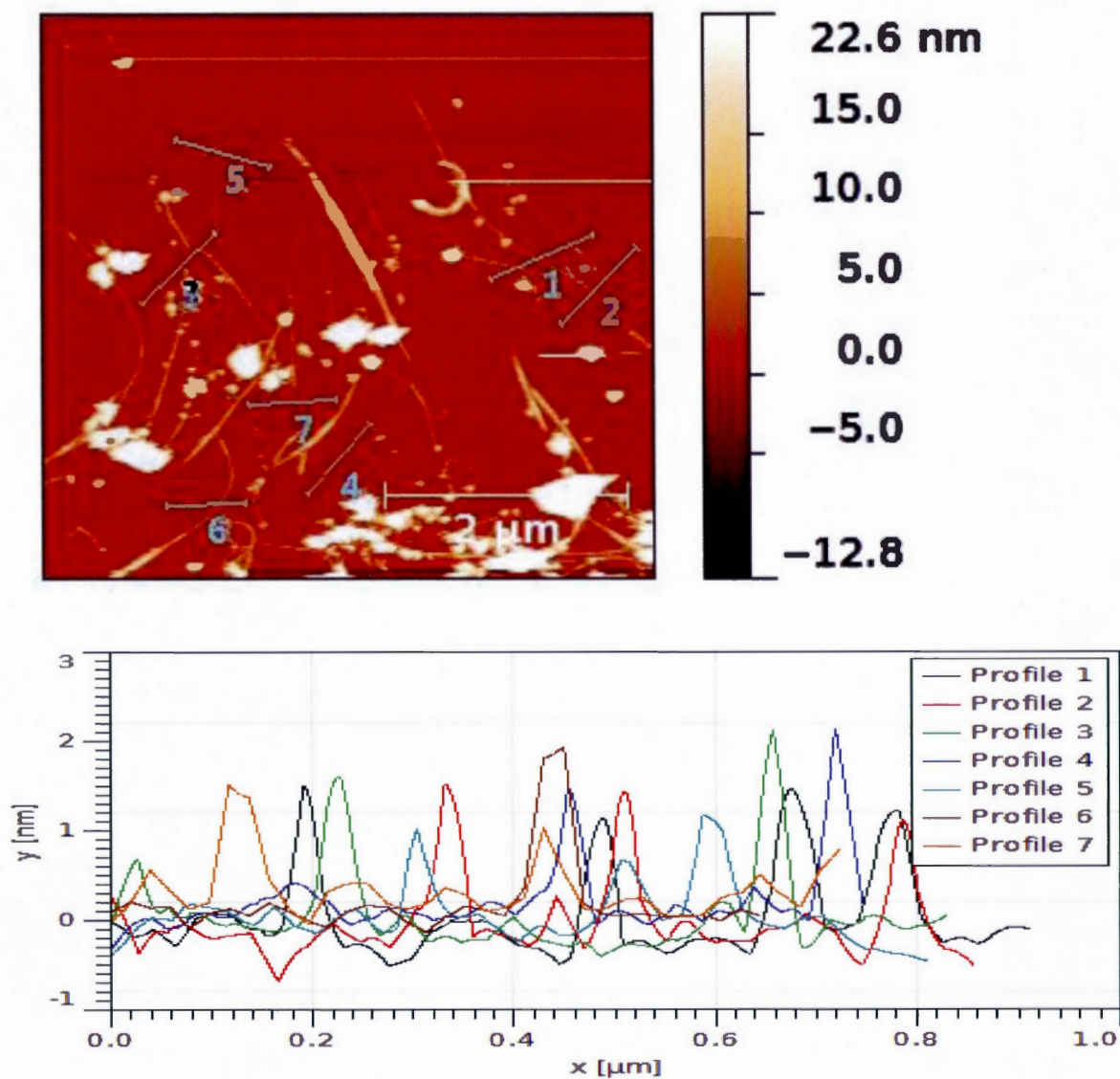


Figure A.38 AFM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) spin coated on mica and z-profiles for each of the lines indicated on the AFM image

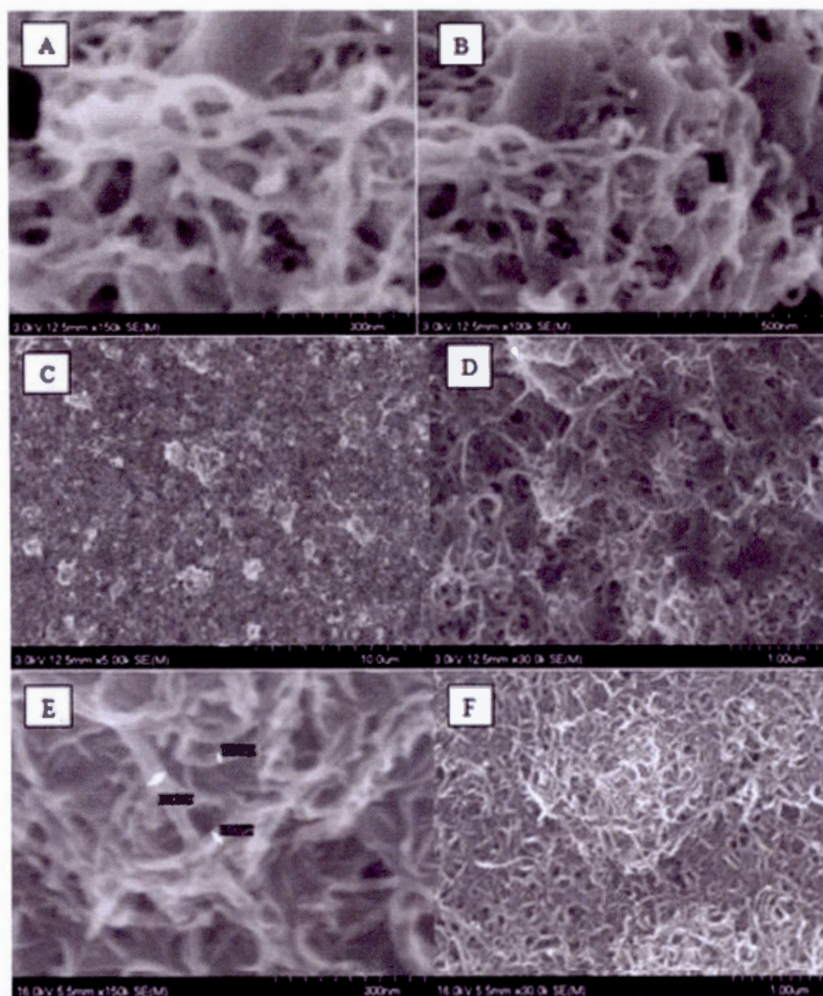


Figure A.39 SEM image of a dispersion of SWNT in isooctane (0.5 g/L) stabilized by dispersant CEM₁₁-b-EHA₇ (2 g/L) dip-coated on glass



Figure A.40 Picture of a glass slide dip-coated in an SWNT dispersion in isooctane

Tableau A.4 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)_{17-co}-(EHA)₆
in isooctane (MWNT = 1 g/L)

MWNT(mg)	C _{total} (g/L)	Γ(μmol/m ²)	C _{free} (10 ⁻⁵ mol/L)
5.2	0.10	0.044	0.090
5.1	0.20	0.070	0.521
5	0.40	0.105	1.747
5.1	0.60	0.150	2.722
5.1	0.80	0.151	4.569
5	1.00	0.197	5.617
5.2	1.00	0.183	5.715
5	1.41	0.196	9.481
5.1	1.50	0.182	10.543
5.1	1.60	0.202	11.122
5.1	2.00	0.227	14.376
5.2	2.00	0.217	14.491

Tableau A.5 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)_{17-co}-(EHA)₆ in toluene (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.2	0.105	0.016	0.672
5.1	0.203	0.031	1.290
5	0.401	0.058	2.650
5.1	0.603	0.076	4.180
5.2	0.801	0.079	5.971
5.1	1.002	0.093	7.619
5.1	1.202	0.124	8.881
5.1	1.389	0.135	10.441
5.3	1.597	0.134	12.311
5.1	1.804	0.142	14.207
5.1	2.00	0.150	15.908
5.1	2.20	0.157	17.704
5.1	2.40	0.157	19.528

Tableau A.6 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)₁₇-co-(EHA)₆ in THF (MWNT = 1 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.1	0.117	0.023	0.646
5.1	0.197	0.023	1.412
5.2	0.393	0.045	2.815
5.2	0.598	0.067	4.293
5	0.820	0.085	6.108
5.1	1.000	0.088	7.698
5.1	1.251	0.109	9.652
5	1.503	0.127	11.772
5	1.663	0.128	13.207
5.1	2.000	0.135	16.325

Tableau A.7 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)₁₁-b-(EHA)₇ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.8	0.105	0.112	0.154
5.2	0.202	0.196	0.724
5.1	0.406	0.380	1.668
5	0.625	0.718	1.397
5.1	0.794	0.887	1.952
5.1	1.007	1.099	2.638
5.1	1.207	1.284	3.463
5.1	1.407	1.417	4.740
5.1	1.601	1.528	6.301
5.1	2.00	1.669	10.282

Tableau A.8 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)_{11-b}-(EHA)₇ in THF (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree(10^{-5}mol/L)
5.1	0.102	0.076	0.612
5.1	0.207	0.214	0.661
5.1	0.411	0.408	1.455
5	0.603	0.633	1.918
5.1	0.814	0.821	2.799
5.1	0.986	0.996	3.318
5	1.392	1.271	6.288
5.2	1.823	1.480	9.454
5	1.991	1.496	12.173
5.1	2.237	1.481	15.230
5.2	2.314	1.404	17.395
5.3	2.626	1.455	20.091

Tableau A.9 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)_{4-b}-(EHA)₁₂ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5	0.104	0.071	1.564
5	0.201	0.114	3.258
5.1	0.400	0.204	6.651
5.1	0.600	0.254	10.489
5.1	0.799	0.260	14.738
5.2	0.999	0.285	18.769
5.1	1.076	0.275	20.598
5.1	1.423	0.297	27.864
5.2	1.783	0.304	35.187
5.1	2.00	0.313	40.219

Tableau A.10 Adsorption isotherm measurement with MWNT/ (CEM)_{4-b}-(EHA)₁₂
in THF (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.1	0.103	0.051	1.737
5.2	0.199	0.067	3.626
5	0.409	0.136	7.540
5.1	0.613	0.181	11.486
5.2	0.807	0.193	15.525
5.2	0.995	0.211	19.430
5	1.386	0.247	27.638
5.1	1.816	0.265	36.714
5.2	2.006	0.268	40.746
5	2.197	0.268	45.022
5.1	2.466	0.265	50.786

Tableau A.11 Adsorption isotherm measurement with SWNT/ (CEM)₄-*b*-(EHA)₁₂ in isooctane (SWNT = 0.5 g/L)

SWNT(mg)	Ctotal(g/L)	gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5	0.101	0	0
5	0.200	0.038	3.273
5.1	0.601	0.122	9.589
5.1	0.797	0.155	12.891
5.1	1.004	0.184	16.568
5.1	1.390	0.227	23.750
5	1.803	0.258	31.933
5.1	2.014	0.262	36.326
5	2.202	0.272	40.172
5	2.594	0.287	48.350
5.1	2.794	0.281	52.601
5.1	3	0.281	57.065

Tableau A.12 Adsorption isotherm measurement with SWNT/ star (CEM)_{11-b}-
(EHA)₇ in THF (SWNT = 0.5 g/L)

SWNT (mg)	C _{total} (g/L)	gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	C _{free} ($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.2	0.111	0.011	0.316
5.2	0.201	0.021	0.523
5	0.599	0.072	1.377
5.1	0.864	0.102	1.983
5	1.002	0.120	2.333
5	1.401	0.165	3.313
5.1	1.804	0.206	4.335
5.1	2.009	0.223	4.996
5.1	2.191	0.238	5.623
5.3	2.594	0.261	6.937
5.1	2.795	0.278	7.904
5.1	3.00	0.284	8.905

Tableau A.13 Adsorption isotherm measurement with MWNT/star (CEM)_{11-b}-(EHA)₇ in THF (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT(mg)	Ctotal(g/L)	Gamma($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5.2	0.099	0.007	0.360
5.1	0.198	0.022	0.496
5	0.601	0.070	1.465
5.1	0.804	0.091	1.960
5.2	1.002	0.113	2.417
5.1	1.495	0.166	3.747
5.3	1.810	0.190	4.640
5.2	2.024	0.209	5.404
5.1	2.213	0.223	6.158
5.1	0.403	0.046	0.981
5.2	1.210	0.137	2.865
5	1.612	0.177	4.195
5	2.593	0.243	7.889

Tableau A.14 Adsorption isotherm measurement with MWNT/(CEM)₃₅ in isooctane
(MWNT = 0.5 g/L)

MWNT (mg)	Ctotal (g/L)	Gamma ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Cfree ($10^{-5}\text{mol}/\text{L}$)
5	0.104	0.024	0.077
5.5	0.276	0.061	0.239
5.2	0.404	0.087	0.366
5.1	0.810	0.178	0.753
5.1	1.020	0.227	0.886
5	1.591	0.349	1.663
5	2.0	0.426	2.306
5.1	1.480	0.323	1.507
5.1	2.420	0.482	3.238
5.2	2.603	0.496	3.767
5	3.00	0.543	5.316

Tableau A.15 Adsorption isotherm measurement with MWNT/(CEM)₆-co-(EHA)₁₄
in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT (mg)	C _{total} (g/L)	Gamma (μmol/m ²)	C _{free} (10 ⁻⁵ mol/L)
5	0.099	0.085	0.083
5.2	0.200	0.100	1.379
5.2	0.402	0.137	4.012
5.2	0.600	0.172	6.607
2	0.802	0.257	8.493
5.1	1.007	0.267	11.640
5.2	1.403	0.318	17.021
5.2	1.598	0.318	20.240
5	2.00	0.337	26.774

Tableau A.16 Adsorption isotherm measurement with MWNT/(CEM)₃₀-co-(EHA)₅ in isooctane (MWNT = 0.5 g/L)

MWNT (mg)	Ctotal (g/L)	Gamma (μmol/m ²)	Cfree (10 ⁻⁵ mol/L)
5	0.101	0.0015	0.551
5.1	0.203	0.031	0.551
5.2	0.398	0.068	0.913
5.1	0.801	0.126	2.098
5.2	1.001	0.136	3.013
5.2	1.501	0.201	4.720
5.2	1.591	0.226	4.592
5.1	2.00	0.251	6.523
5.1	2.208	0.268	7.378

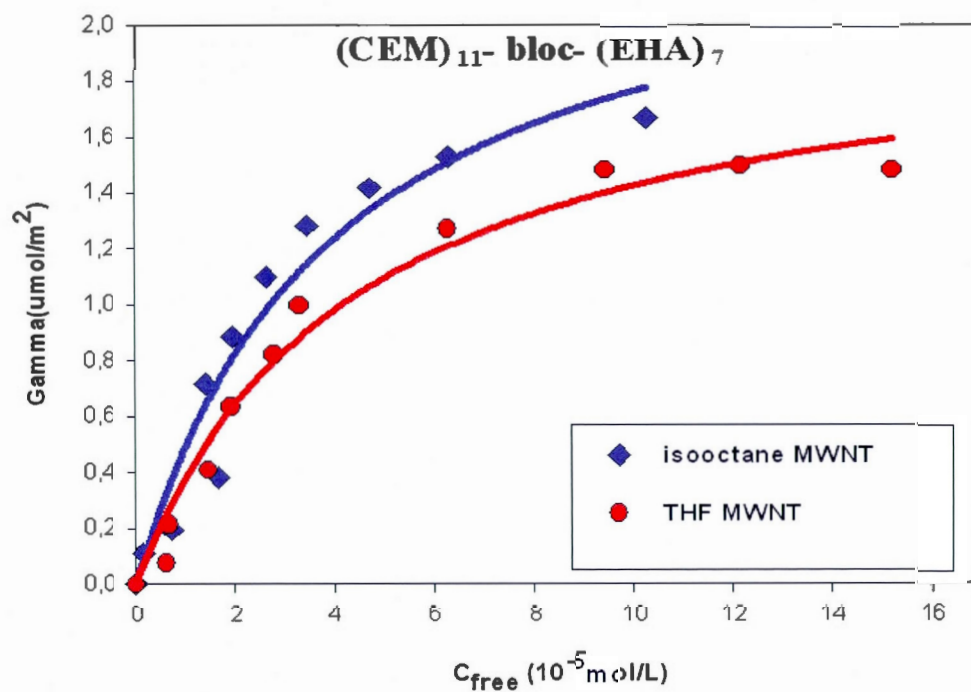


Figure A.41 Adsorption isotherms of MWNT dispersed with (CEM)₁₁-*b*-(EHA)₇ in isooctane and in THF

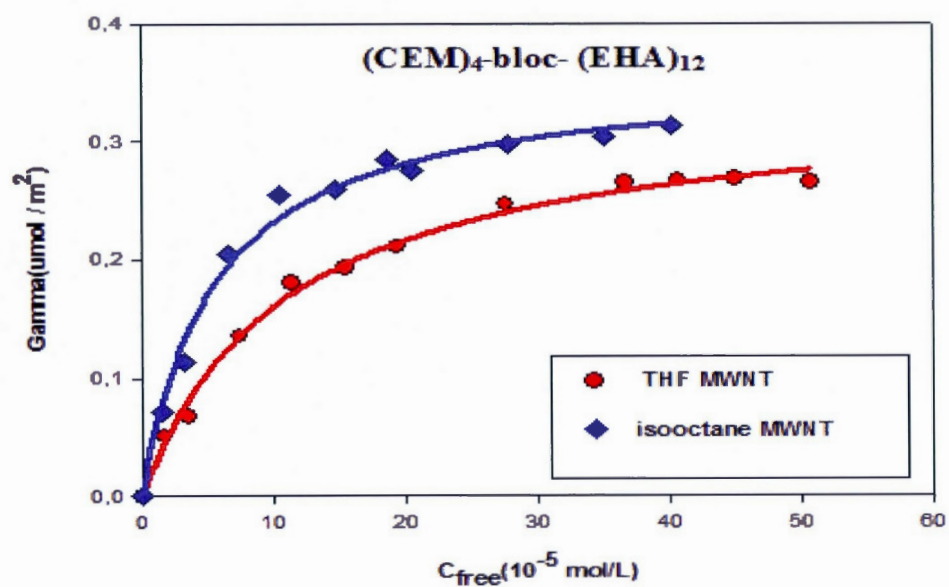


Figure A.42 Adsorption isotherms of MWNT dispersed with $(\text{CEM})_4\text{-b-(EHA)}_{12}$ in isooctane and in THF

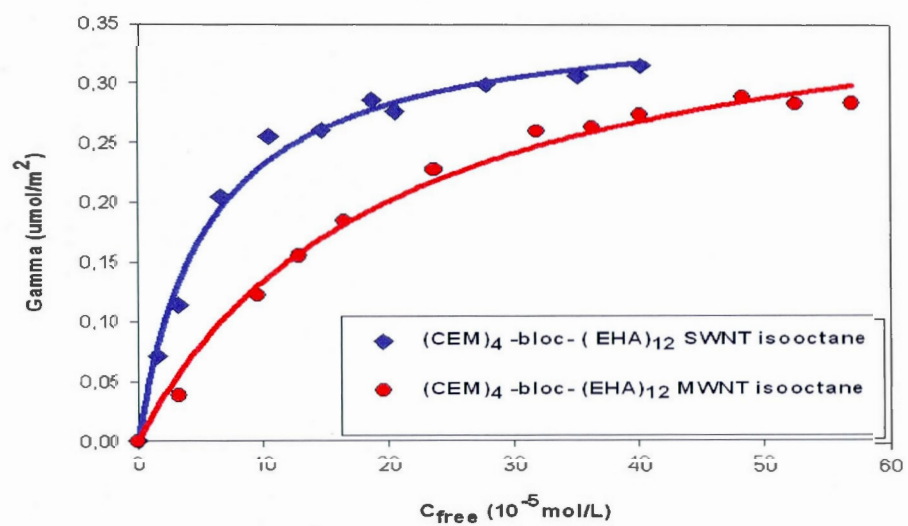


Figure A.43 Adsorption isotherm of polymer (CEM)₄-b-(EHA)₁₂ in isooctane : comparison of MWNT and SWNT

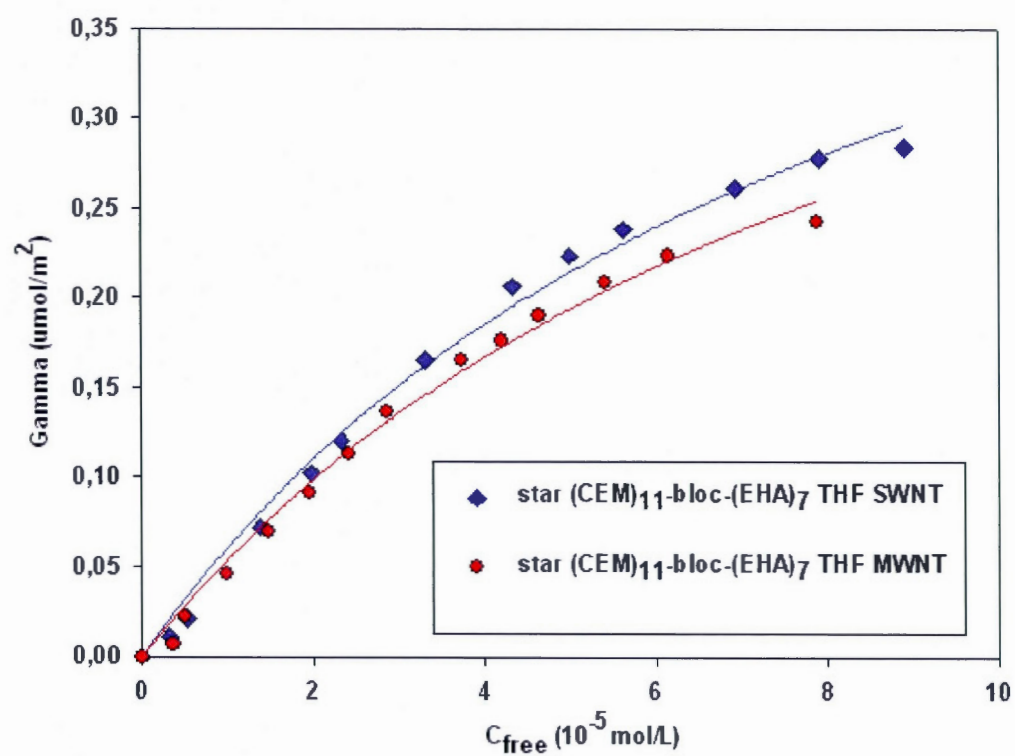


Figure A.44 Adsorption isotherm of CNTs with star polymers in THF : comparison MWNT and SWNT

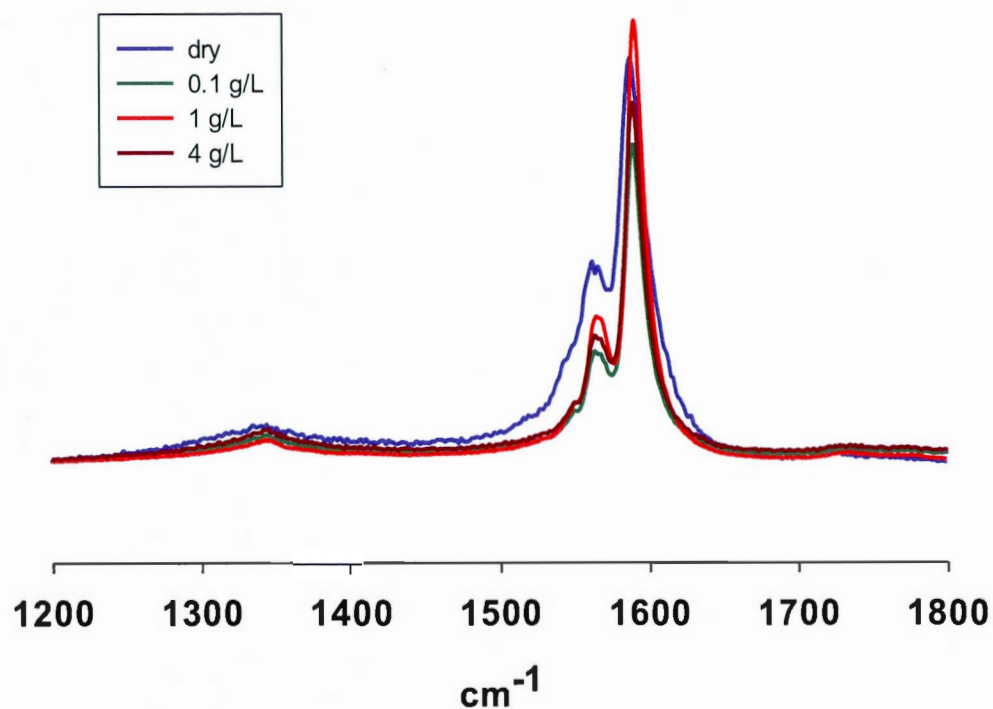


Figure A.45 Raman spectrum of SWNT dispersions in THF with various amounts of CEM₁₁-b-EHA₇ dispersant

Tableau A.17 Relative intensity of the various bands

dispersant	D	G1	G2
dry ¹	16%	18%	62%
0.1 g/L	11%	25%	61%
0.4 g/L	11%	26%	64%
1 g/L	10%	24%	66%
4 g/L	12%	26%	62%

1. for the dry sample, the fit was of poor quality

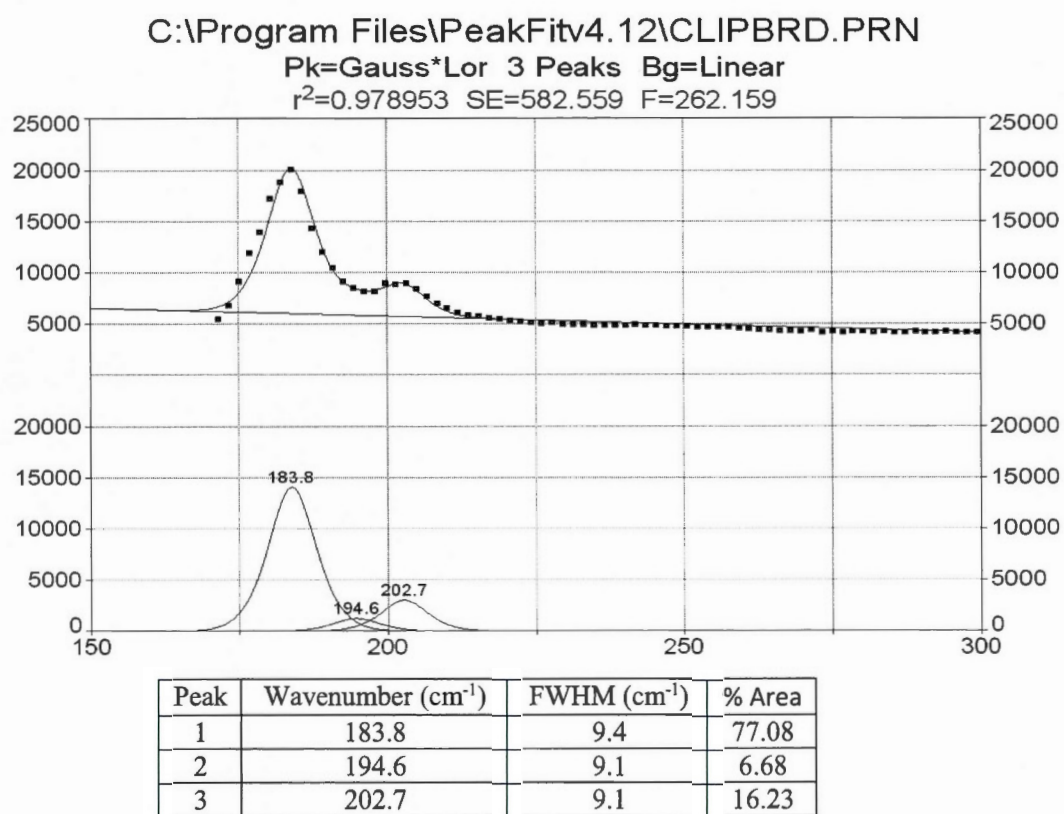


Figure A.46 SWNT dry no dispersant no THF

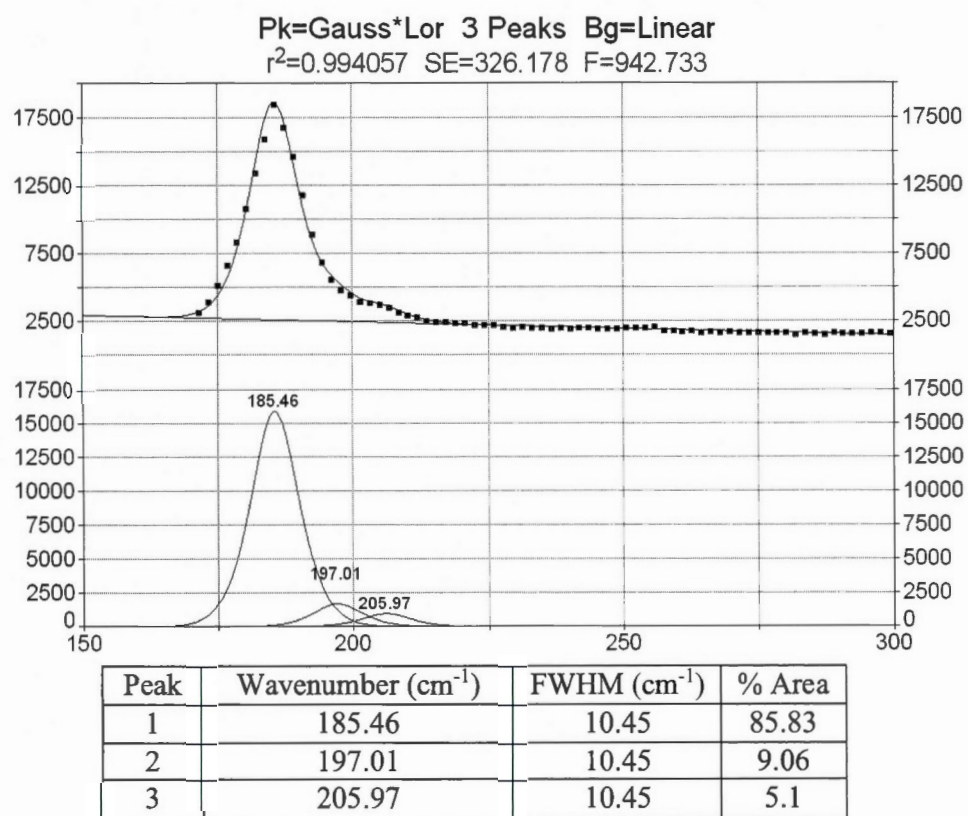


Figure A.47 SWNT dispersed in THF no dispersant

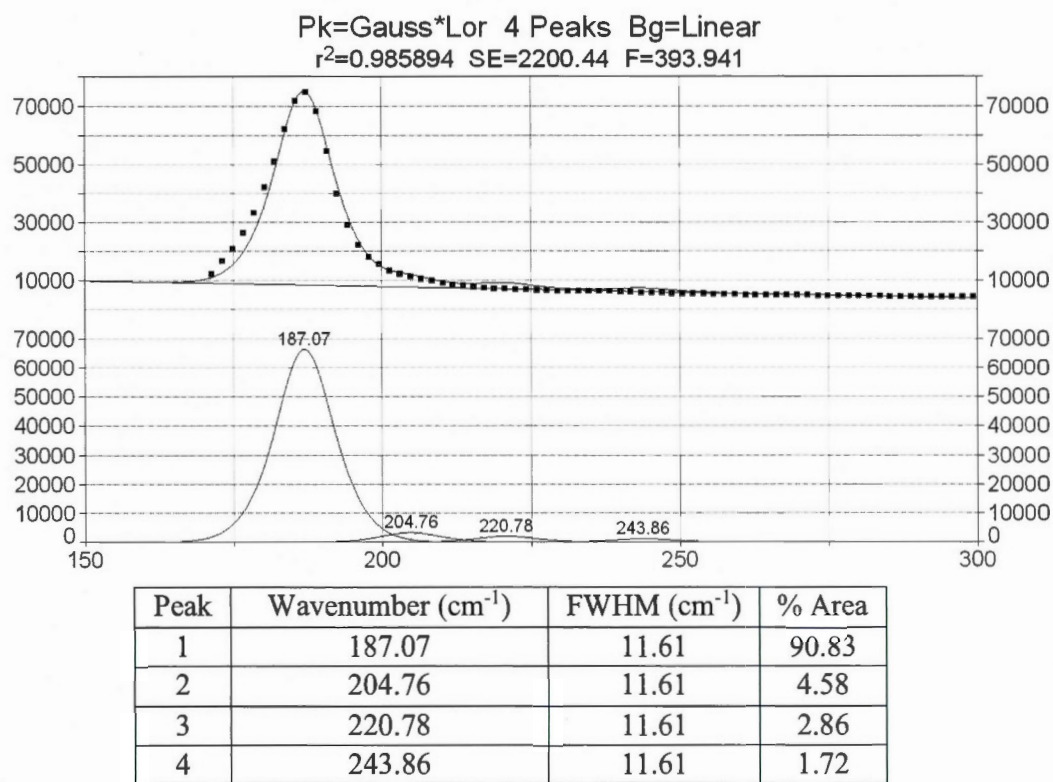


Figure A.48 SWNT dispersed in $(\text{CEM})_{11}\text{-bloc-(EHA)}_7$ (0.1 g/L) / THF

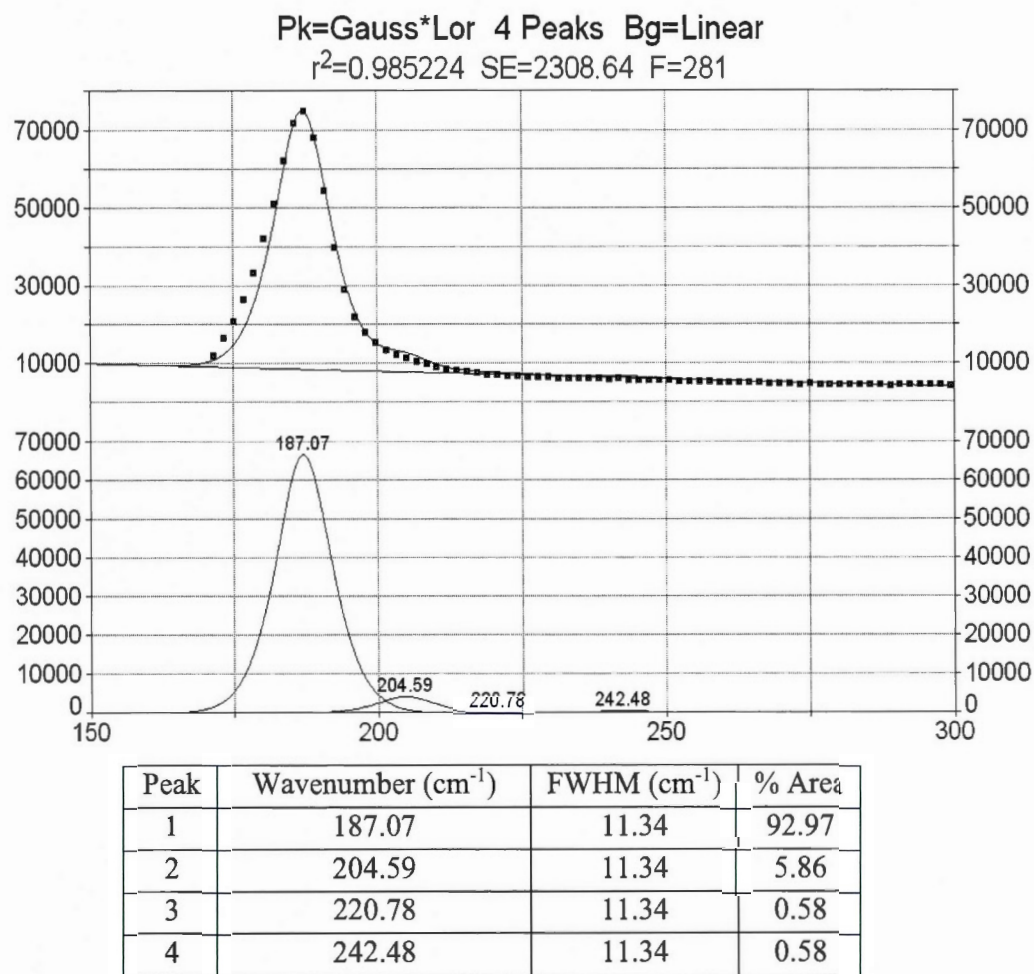


Figure A.49 SWNT dispersed in $(\text{CEM})_{11}\text{-bloc-(EHA)}_7$ (0.4g/L) / THF

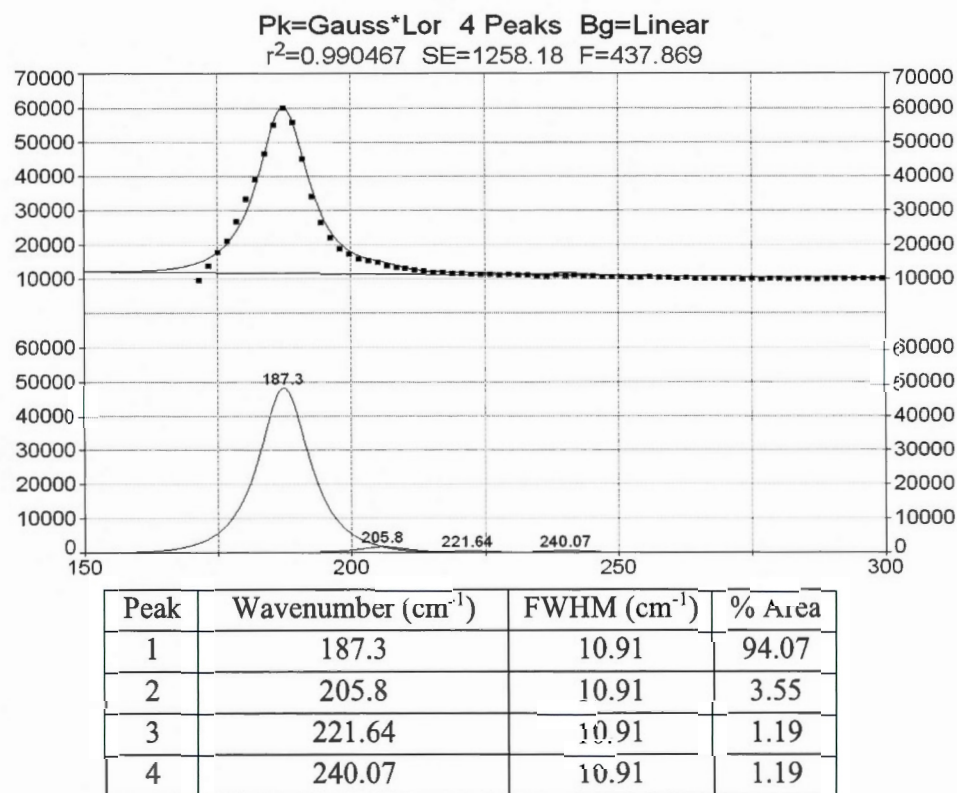
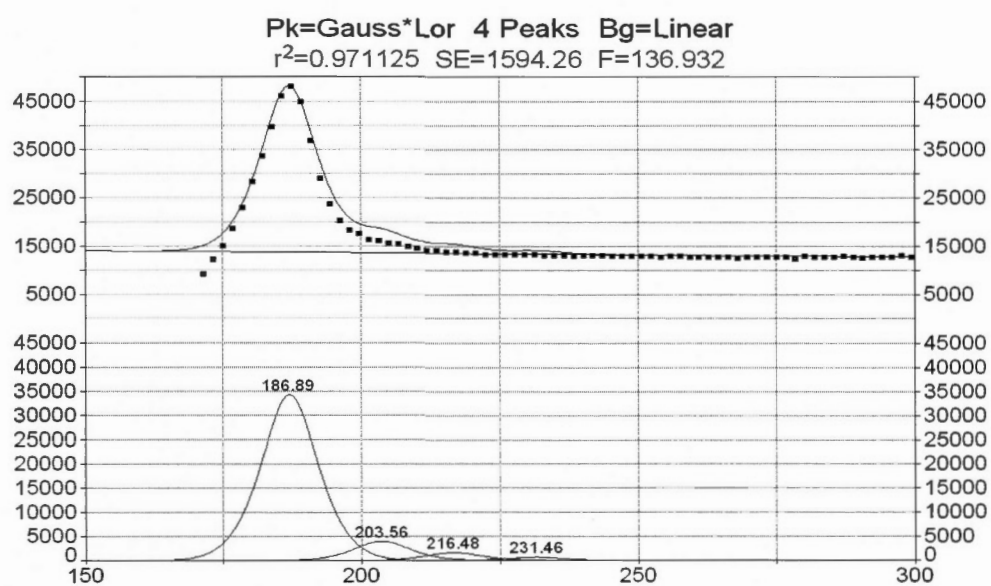


Figure A.50 SWNT dispersed in (CEM)₁₁-bloc-(EHA)₇ (1.0g/L) / THF



Peak	Wavenumber (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	% Area
1	186.89	10.97	84.09
2	203.56	10.97	10.02
3	216.48	10.97	4.12
4	231.46	10.97	1.77

Figure A.51 SWNT dispersed in $(\text{CEM})_{11}\text{-bloc-(EHA)}_7$ (2.0g/L) / THF

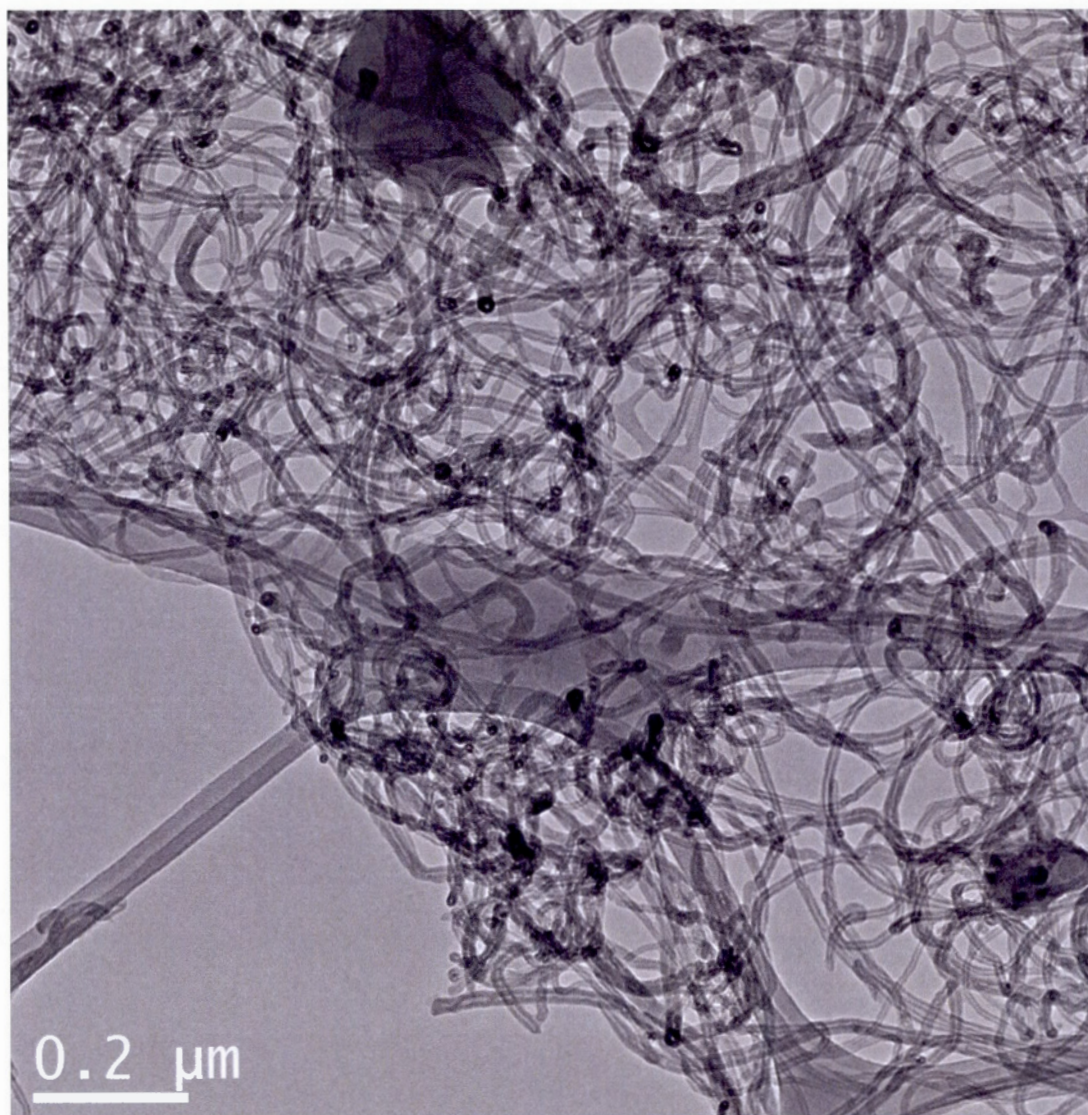


Figure A.52 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)

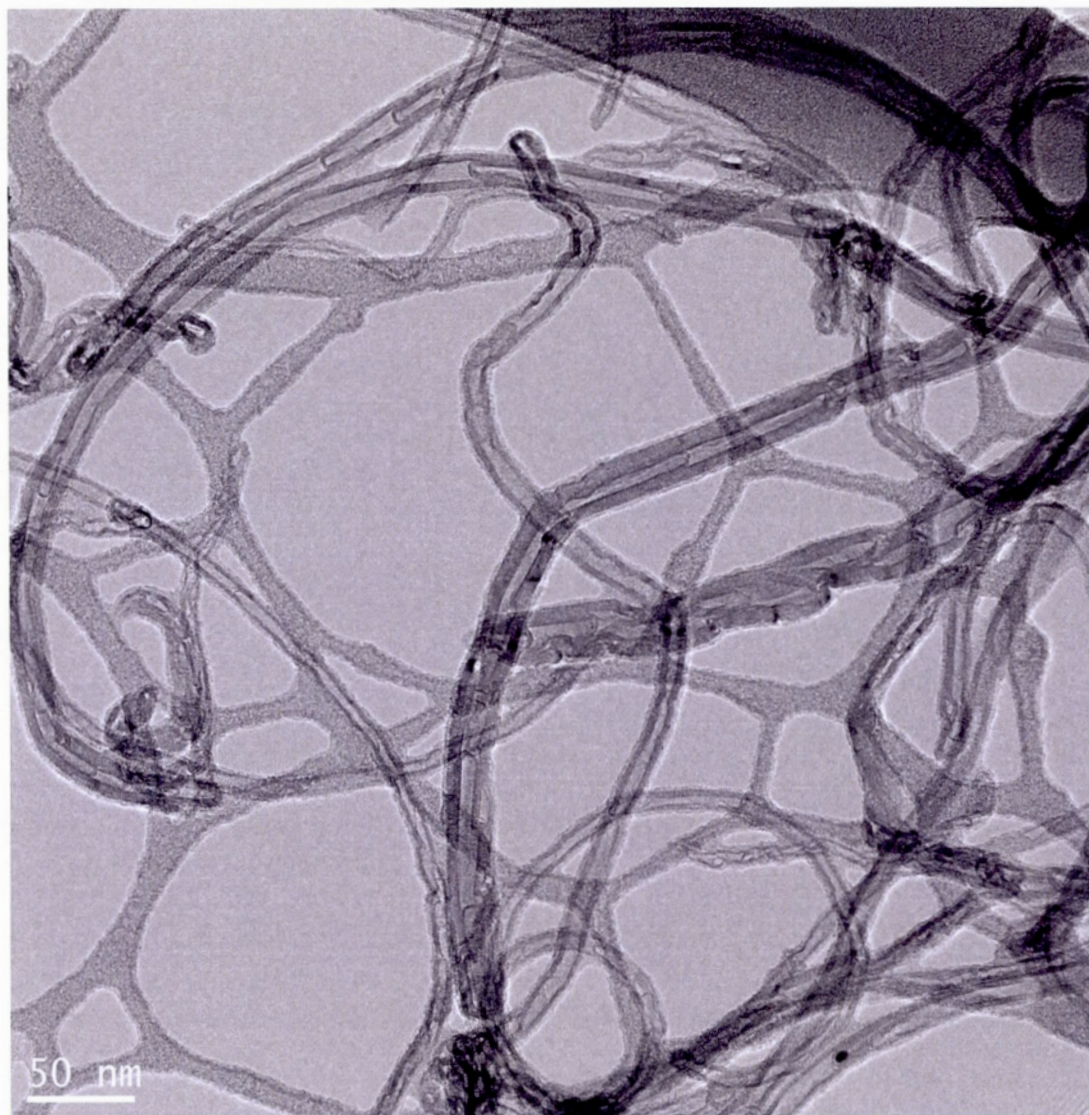


Figure A.53 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)

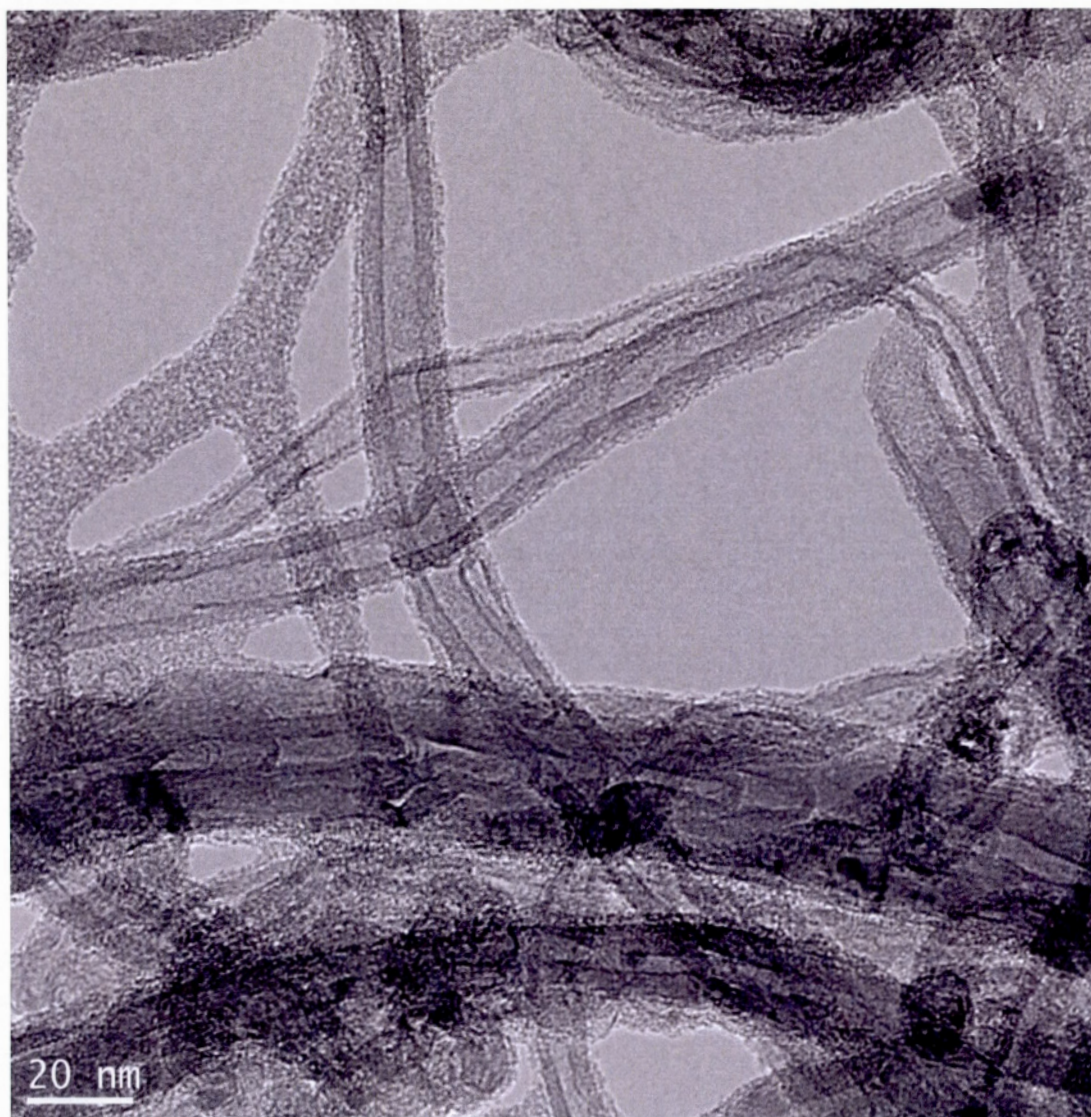


Figure A.54 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)

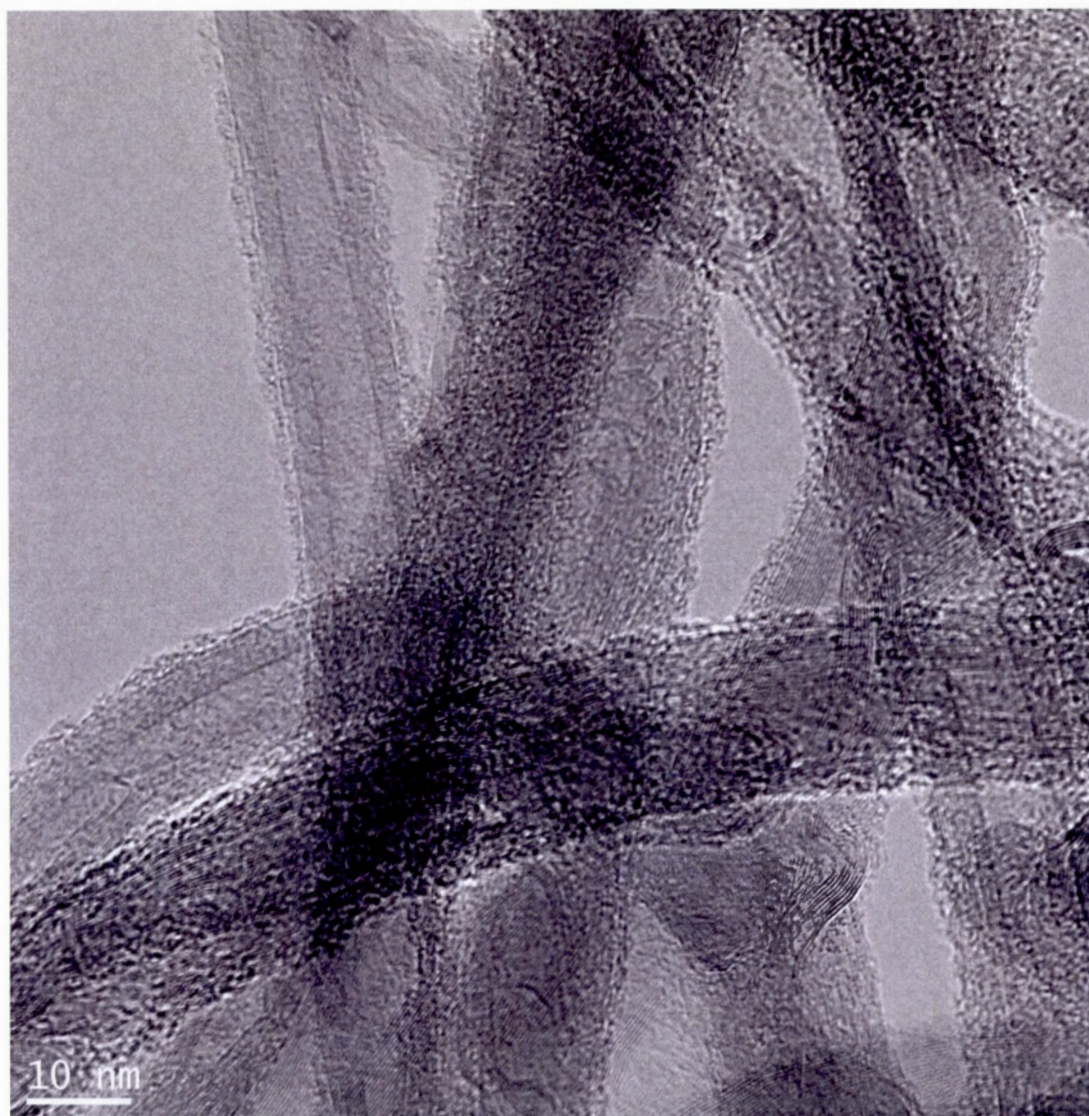


Figure A.55 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)

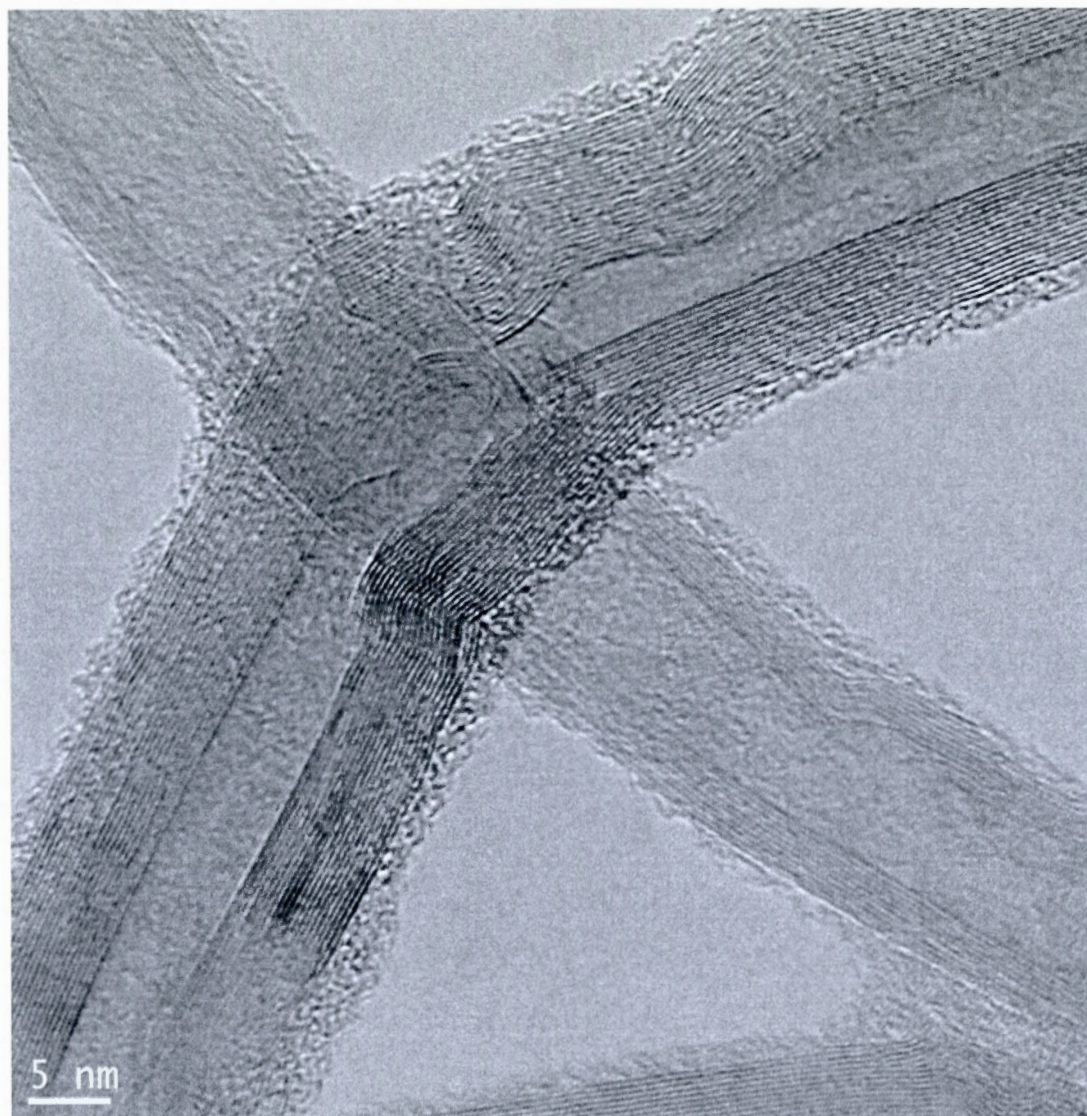


Figure A.56 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 1 in Table A3)

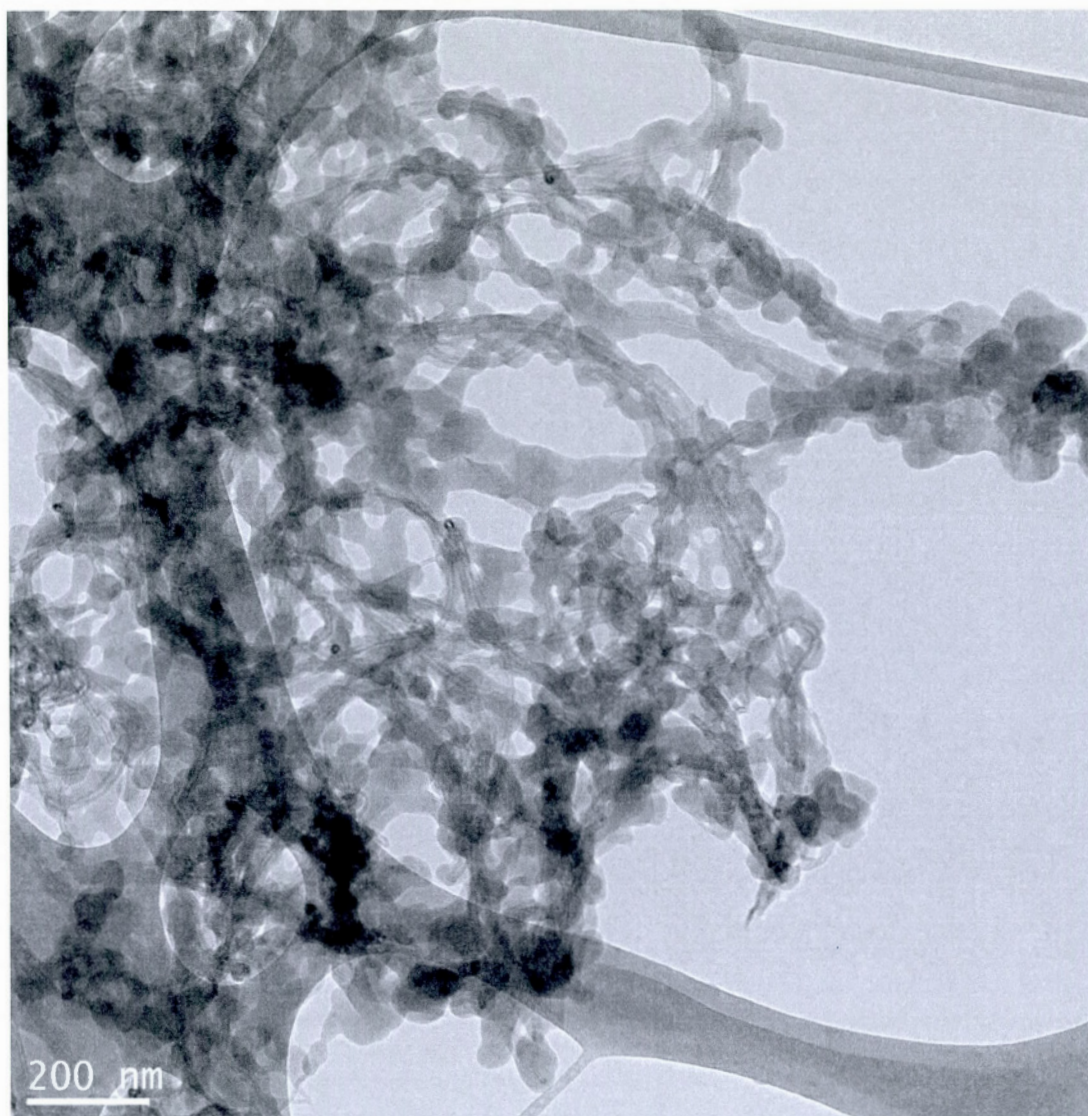


Figure A.57 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)

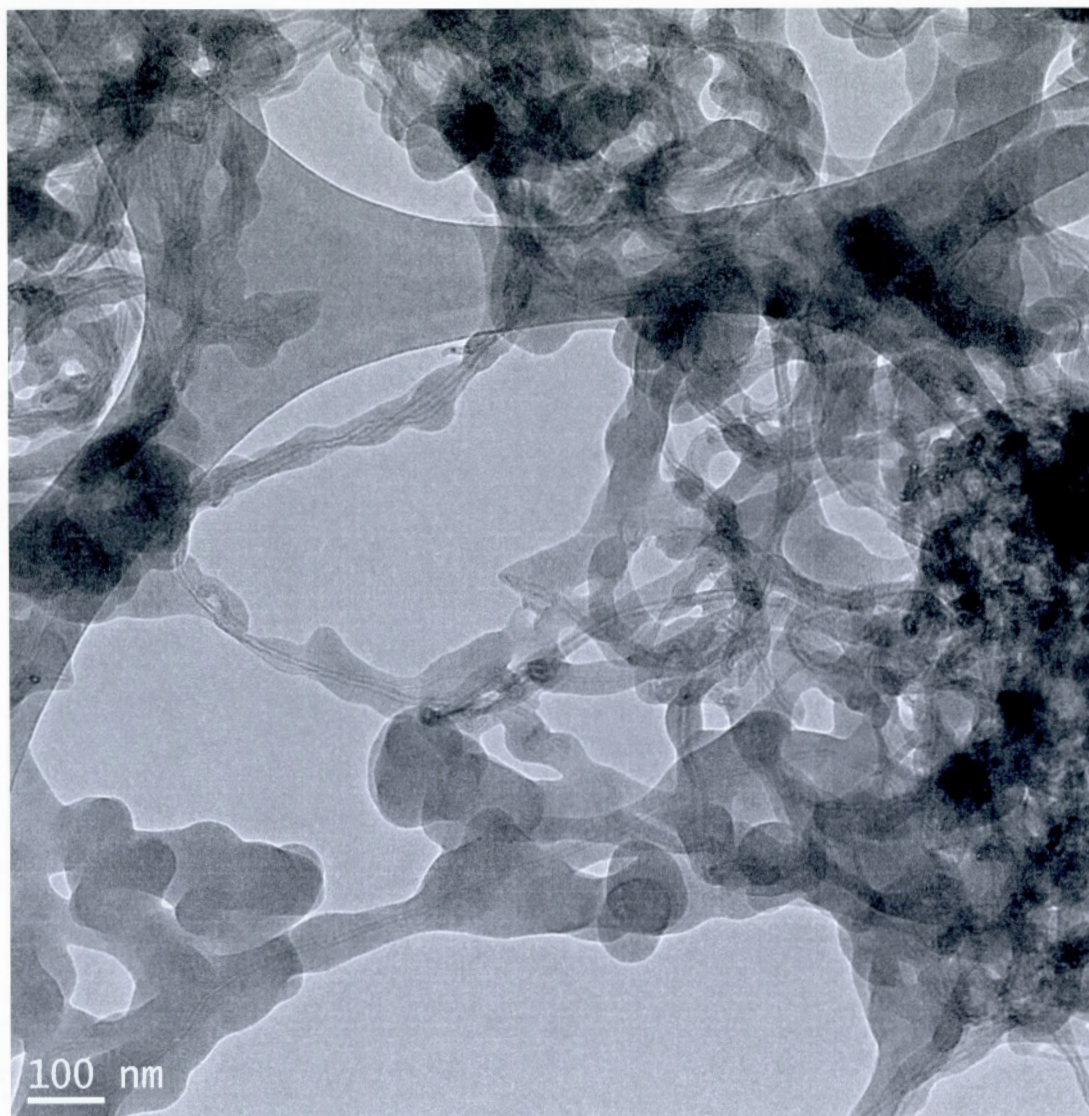


Figure A.58 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)

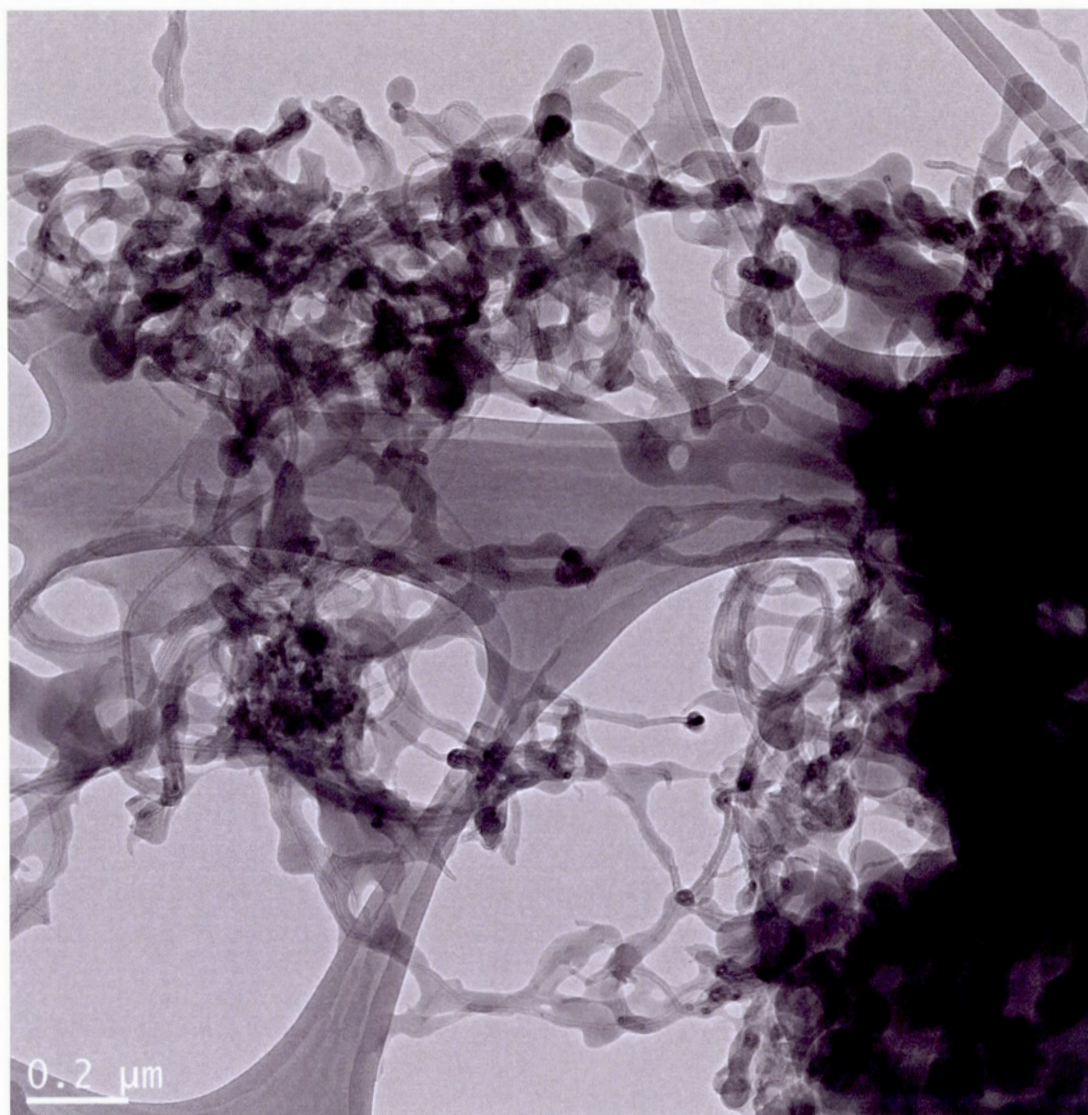


Figure A.59 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)

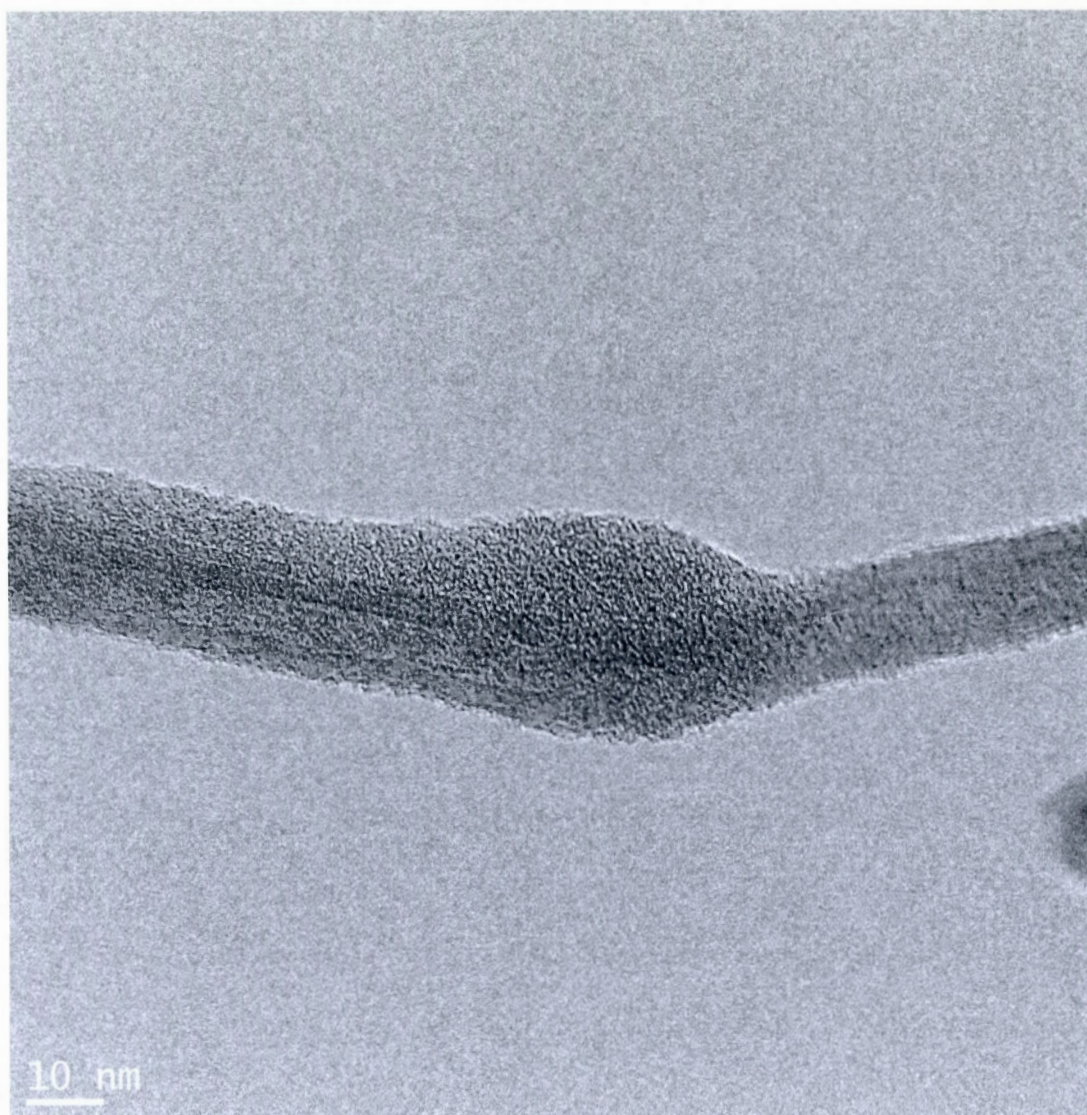


Figure A.60 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) – Batch addition of HEMA leading to a non-uniform coating by Poly(HEMA) (Experiment 2 in Table A3)

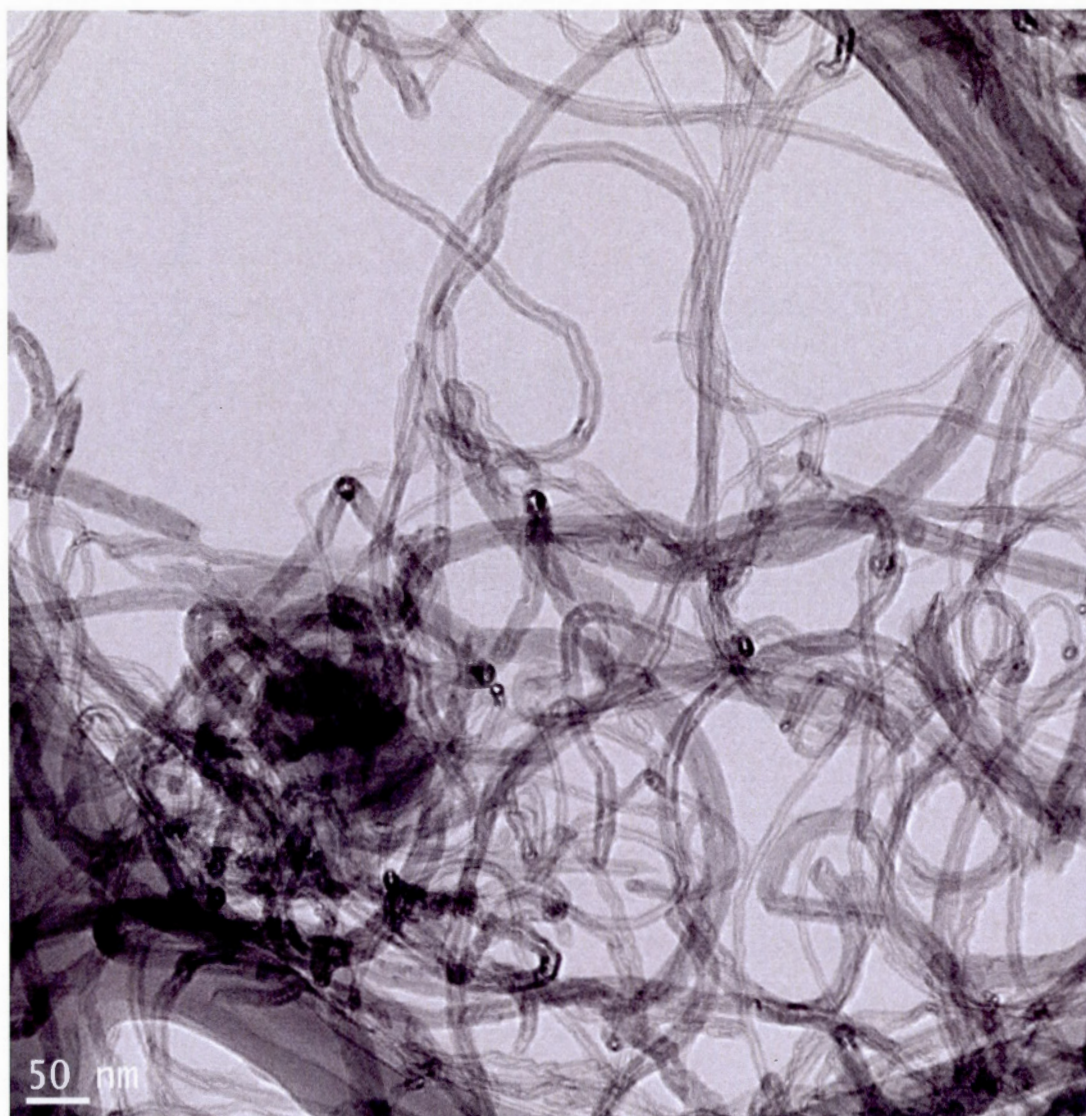


Figure A.61 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)



Figure A.62 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)

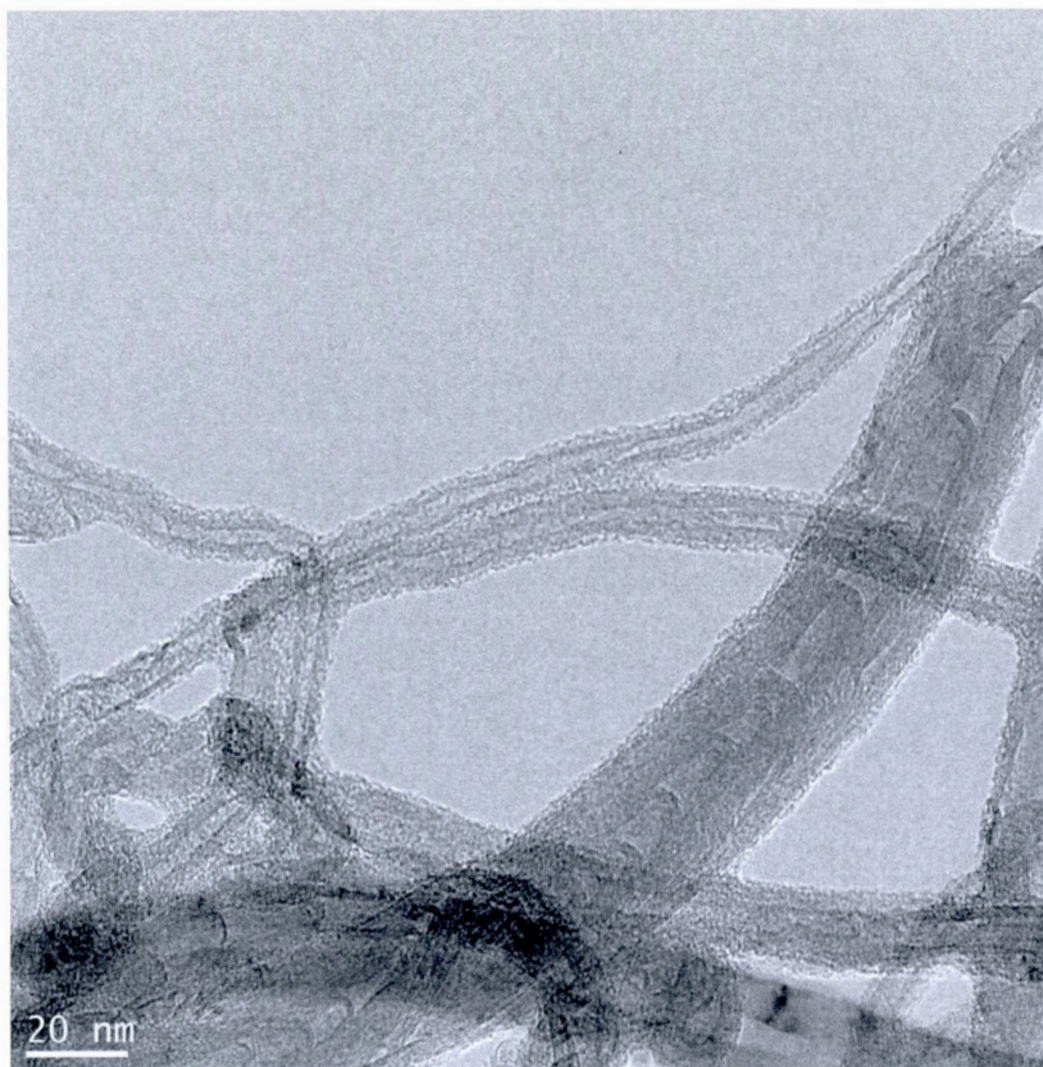


Figure A.63 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)

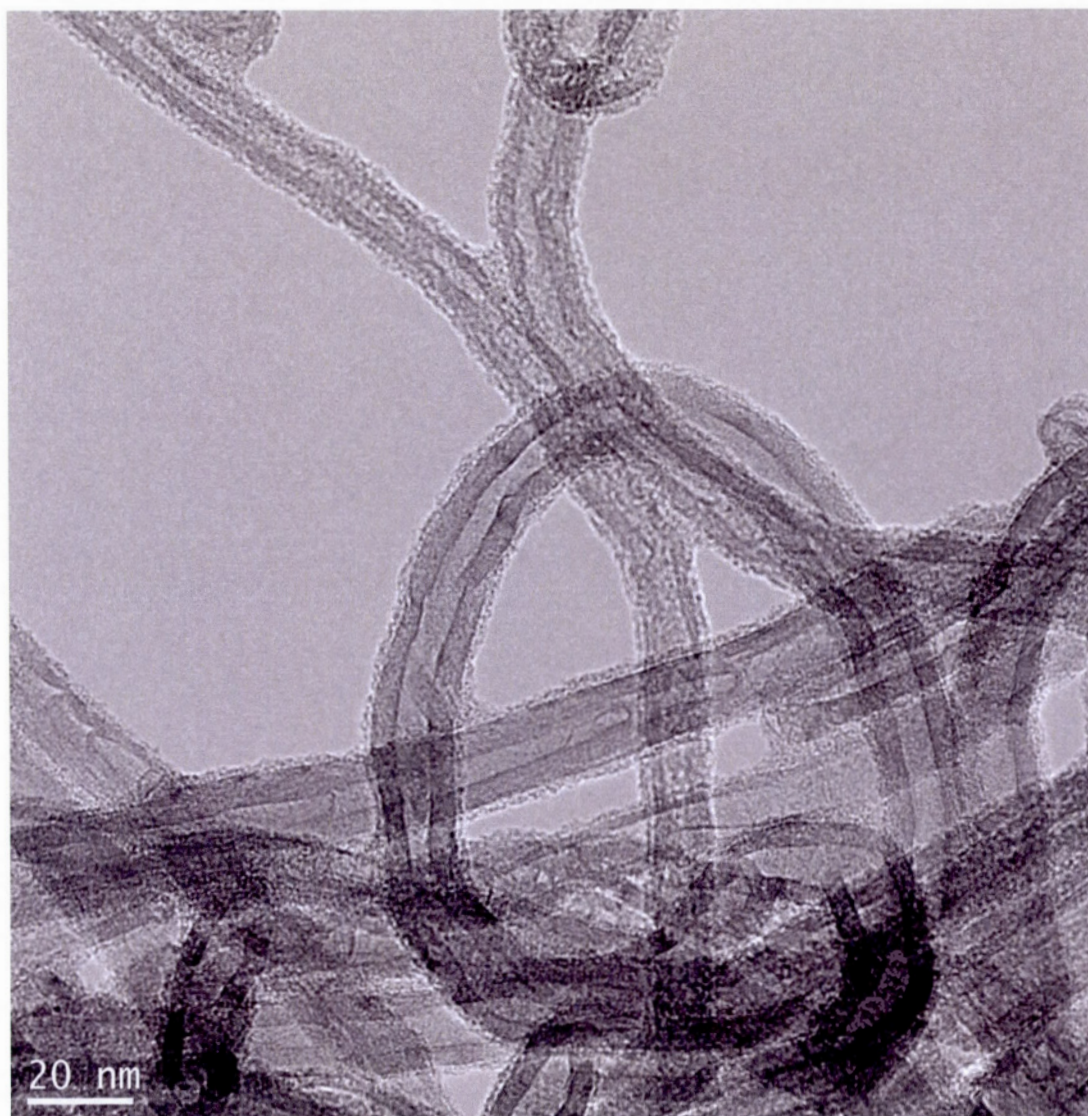


Figure A.64 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 3 in Table A3)



Figure A.65 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)

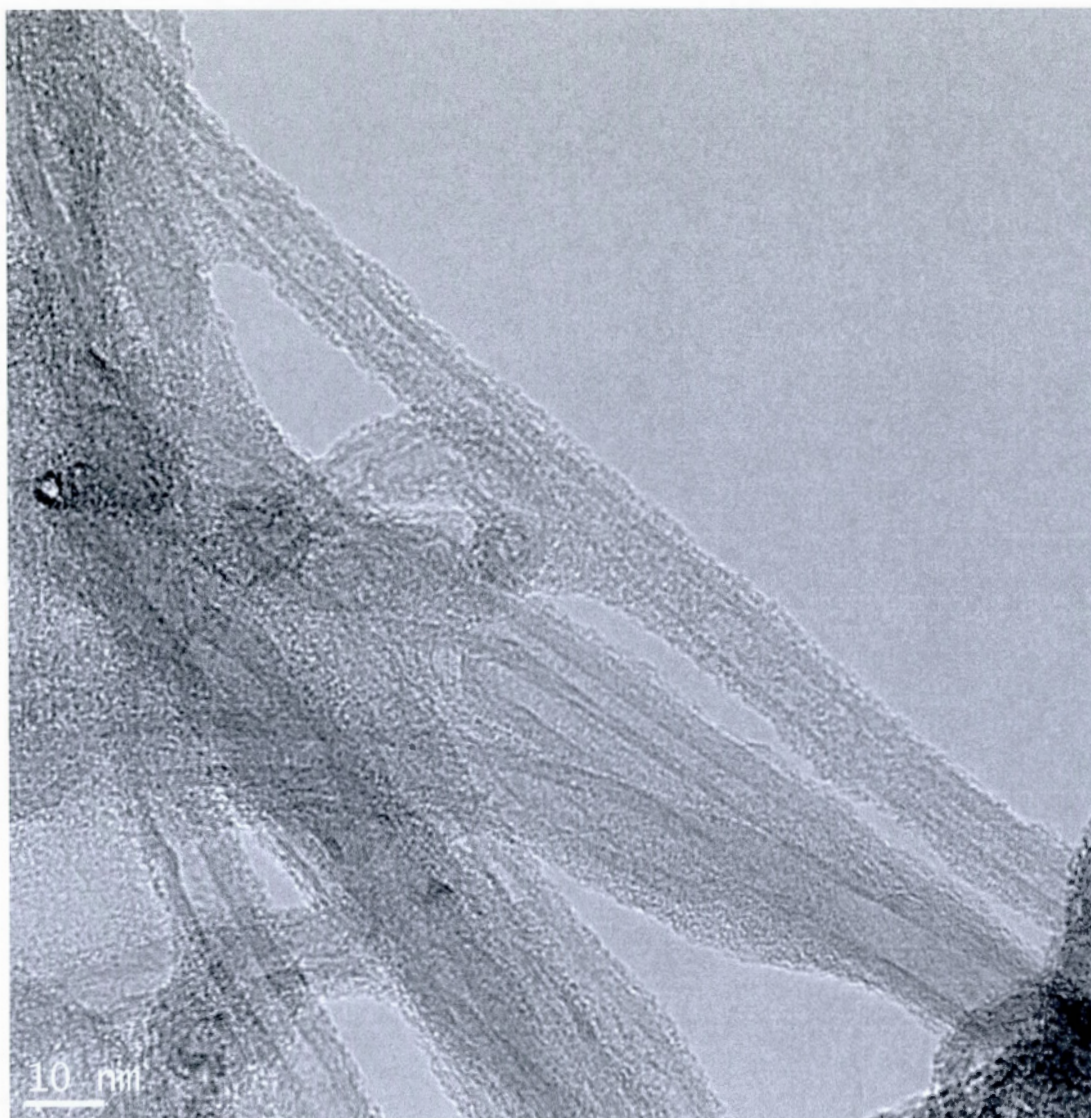


Figure A.66 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)



Figure A.67 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)

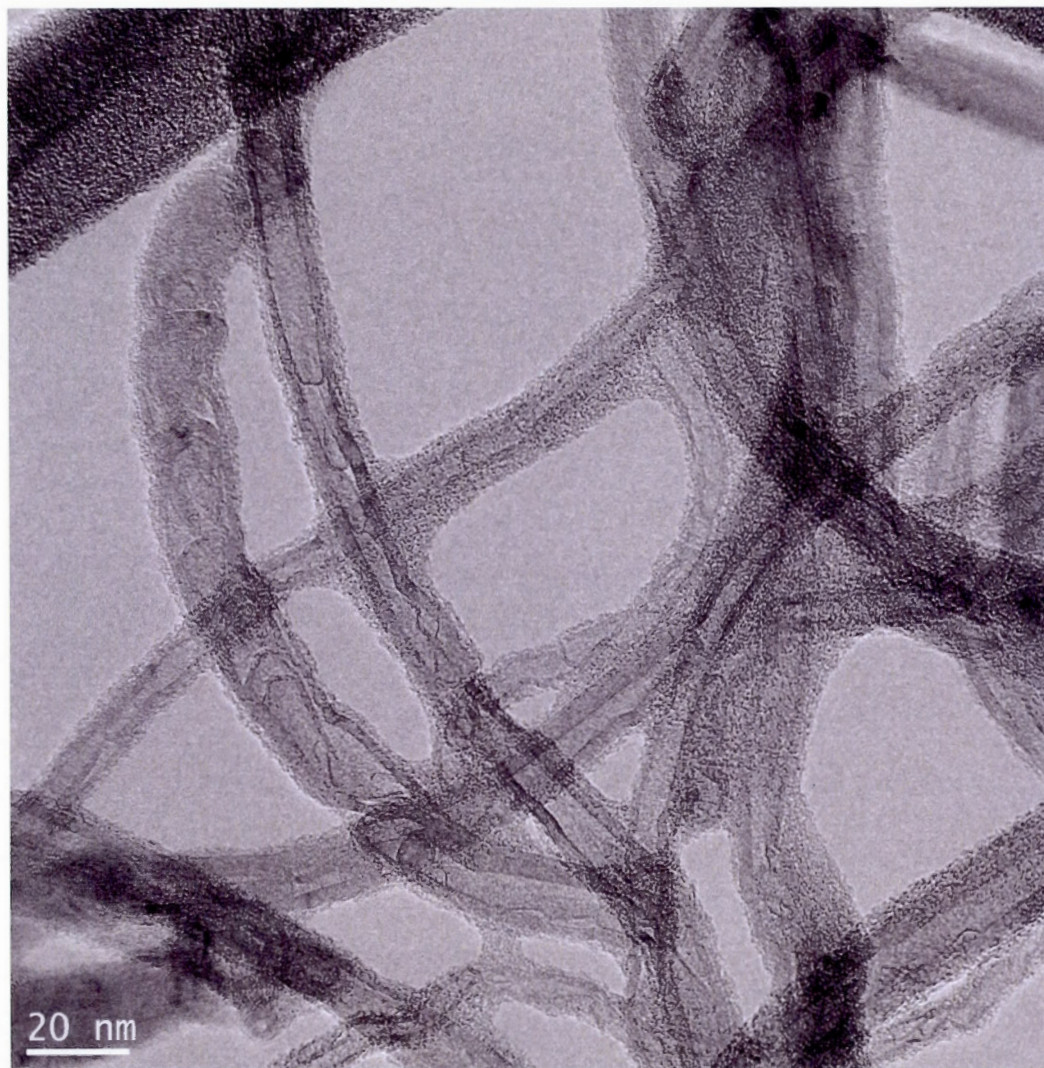


Figure A.68 TEM image of MWNT encapsulated by Poly(HEMA) (Experiment 4 in Table A3)

Références

- [1] Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, J. R. Heath¹, F. K. Tittel, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 215–217.
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56–58.
- [3] L. V. R. Lukyanovich, V.M., *Zurn. Fis. Chim.* **1952**, 26, 88–95.
- [4] A. Oberlin, M. Endo, *J. Cryst. Growth* **1976**, 32, 335–349.
- [5] Sumio Iijima & Toshinari Ichihashi, *Nature* **1993**, 363, 603–605.
- [6] J. V. & R. B. D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, *Nature* **1993**, 363, 605–607.
- [7] A. G. C. N. R. Rao, Rakesh Voggu, *Nanoscale* **2009**, 1, 96.
- [8] W. W. A. Micah J. Green, Natnael Behabtu, Matteo Pasquali, *Polymer*. **2009**, 50, 4979.
- [9] T. W. A. Krishnan, E. Dujardin, M. M. J. T. Ebbesen, P. N. Yianilos, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 14013.
- [10] E. W. Wong, *Science* (80-.). **1997**, 277, 1971–1975.
- [11] J. G. D. S. Bethune, C. H. Klang, M. S. D. Vries, *Nature* **1993**, 363, 605–607.
- [12] T. White and T. N. Todorov, *Nature* **1998**, 393, 240.
- [13] MC, Biercuk MJ, Johnson AT, Batlogg B, Benes Z, *Appl. Phys. A Materials Sci. Process.* **2002**, 74, 339–43.
- [14] S. Rizk, *Élaboration et Caractéristion de Nanostructures Carbonées par Procédé CVD Assisté par Plasma Microonde*, Thèse Université Henri Poincaré, Nancy I **2009**.
- [15] H. Kong, C. Gao, D. Yan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 412–413.
- [16] S. B. L. Smiljanic O, Larouche F, Sun X, Dodelet JP, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2004**, 4, 1005–13.

- [17] P. J. Chen C-K, Perry WL, Xu H, Jiang Y, *Plasma torch Prod. Macrosc. carbon Nanotub. Struct.* **2003**, *41*, 2555–60.
- [18] L. Y. Li YL, Yu YD, *J. Mater. Res.* **1997**, *12*, 1678–1680.
- [19] B. P. Journet C, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*, 1–9.
- [20] D. Laplaze, L. Alvarez, T. Guillard, J. M. Badie, G. Flamant, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 1621–1634.
- [21] S. N. Bondi, W. J. Lackey, R. W. Johnson, X. Wang, Z. L. Wang, *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 1393–1403.
- [22] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, **1999**, 91–97.
- [23] Z. Shi, Y. Lian, F. Hui, X. Zhou, Z. Gu, Y. Zhang, S. Iijima, H. Li, K. To, S. Zhang, **2000**, *61*, 1031–1036.
- [24] M. Cadek, R. Murphy, B. McCarthy, a Drury, B. Lahr, R. C. Barklie, M. in het Panhuis, J. N. Coleman, W. J. Blau, *Carbon N. Y.* **2002**, *40*, 923–928.
- [25] P. Bernier, C. Journet, W. K. Maser, *Nature* **1997**, *388*, 756–758.
- [26] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, **1995**, 2614.
- [27] T. Paradise, M., and Goswami, *Appl. Phys. A-Materials Sci.* **2007**, *28*, 445–449.
- [28] A. Y. Bando S, Asaka S, Zhao X, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*, 29–37.
- [29] et al Rinzler AG, Liu J, Dai H, Nikolaev P, Huffman CB, Rodríguez-Macías FJ, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1998**, *67*, 29–37.
- [30] et al Stobinski L, Lesiak B, Kövér L, Tóth J, Biniak S, Trykowski G, *J. Alloys Compd.* **2010**, *501*, 77–84.
- [31] H. M. Green AA, *ACS Nano* **2011**, *5*, 1459–67.
- [32] H. M. C. Arnold MS, Green AA, Hulvat JF, Stupp SI, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60–65.

- [33] L. R. S. Girifalco LA, Hodak M, *Phys Rev B* **2005**, 62, 13104–13110.
- [34] I. Szleifer, R. Yerushalmi-Rozen, *Polymer*. **2005**, 46, 7803–7818.
- [35] D. a Britz, A. N. Khlobystov, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 637–659.
- [36] Djamal ZERROUKI, *Assemblages Colloïdaux Organisés Thèse Université Paris VI* **2007**.
- [37] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press: New York, **1992**.
- [38] E. Nativ-roth, R. Shvartzman-cohen, M. Florent, D. Zhang, I. Szleifer, R. Yerushalmi-rozen, B. S. V, R. V March, **2007**, 3676–3685.
- [39] N. Sluzarenko, B. Heurtefeu, M. Maugey, C. Zakri, P. Poulin, S. Lecommandoux, *Carbon N. Y.* **2006**, 44, 3207–3212.
- [40] M. Rosen, *Surfactants Interfacial Phenom. John Wiley Sons, Inc* **2004**, 34–104.
- [41] P. G. De Gennes, *Macromolecules*. **1980**, 13, 1069–1075.
- [42] C. J. Hawker, a W. Bosman, E. Harth, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661–88.
- [43] A. Studer, T. Schulte, *Chem. Rec.* **2005**, 5, 27–35.
- [44] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921–2990.
- [45] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, Chemical Rev.* **2001**, 101, 3689–3746
- [46] C. Barner-Kowollik, *Introduction Handbook of RAFT Polymerization .* **2008**, 1–4.
- [47] J. Chiefari, Y. K. B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, *Macromolecules*. **1998**, 31, 5559–5562.
- [48] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules*. **2002**, 35, 6754–6756.
- [49] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379.

- [50] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- [51] Arnaud Favier and Marie-Thérèse Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653–692.
- [52] R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787–92.
- [53] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs, *Compos. Sci. Technol.* **2009**, *69*, 1486–1498.
- [54] R. H. Baughman, C. Cui, A. A. Zakhidov, Z. Iqbal, J. N. Barisci, G. M. Spinks, G. G. Wallace, A. Mazzoldi, D. De Rossi, A. G. Rinzler, et al., *Science* (80-.). **1999**, *284*, 1340–1344.
- [55] P. W. Chiu, G. Gu, G. T. Kim, G. Philipp, S. Roth, S. F. Yang, S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 3845–3847.
- [56] A. Star, J. F. J. Stoddart, D. Steuerman, M. Diehl, A. Boukai, E. W. Wong, X. Yang, S.-W. Chung, H. Choi, J. R. Heath, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, *40*, 1721–1725.
- [57] S. B. Sinnott, R. Andrews, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *26*, 145–249.
- [58] P. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 13517–13527.
- [59] M. S. P. Shaffer, X. Fan, A. H. Windle, *Carbon N. Y.* **1998**, *36*, 1603–1612.
- [60] L. Vaisman, G. Marom, H. D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 357–363.
- [61] D. Baskaran, J. W. Mays, M. S. Bratcher, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43*, 2138–42.
- [62] B.-X. Yang, K. P. Pramoda, G. Q. Xu, S. H. Goh, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2062–2069.
- [63] C. M. Homenick, G. Lawson, A. Adronov, *Polym. Rev.* **2007**, *47*, 265–290.
- [64] A. Hirsch, *Angew. Chemie. Ed.* **2002**, *41*, 1853–1859.
- [65] R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 25–28.

- [66] W. Zhong, J. P. Claverie, *Carbon N. Y.* **2013**, *51*, 72–84.
- [67] W. Zhong, J. N. Zeuna, J. P. Claverie, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 4403–4407.
- [68] R. Shvartzman-Cohen, Y. Levi-Kalisman, E. Nativ-Roth, R. Yerushalmi-Rozen, *Langmuir* **2004**, *20*, 6085–6088.
- [69] B. Kim, Y.-H. Lee, J.-H. Ryu, K.-D. Suh, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2006**, *273*, 161–164.
- [70] K. D. Ausman, R. Piner, O. Lourie, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*.
- [71] B. J. Landi, H. J. Ruf, J. J. Worman, R. P. Raffaele, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17089–17095.
- [72] A. Star, J. Stoddart, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2001**, 1721–1725.
- [73] A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, M. R. Diehl, A. Boukai, J. R. Heath, *Macromolecules* **2003**, *36*, 553–560.
- [74] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, G. C. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9034–9035.
- [75] J. Hwang, J. Jang, K. Hong, K. N. Kim, J. H. Han, K. Shin, C. E. Park, *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 106–110.
- [76] F. Cheng, P. Imin, C. Maunders, G. Botton, A. Adronov, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2304–2308.
- [77] F. J. Gómez, R. J. Chen, D. Wang, R. M. Waymouth, H. Dai, *Chem. Commun.* **2003**, 190–191.
- [78] P. Petrov, F. Stassin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Chem. Commun.* **2003**, 2904–2905.
- [79] G. J. Bahun, C. Wang, A. Adronov, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1941–1951.
- [80] X. Lou, R. Daussin, S. Cuenot, A.-S. Duwez, C. Pagnouille, C. Detrembleur, C. Bailly, R. Jérôme, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4005–4011.

- [81] F. Cheng, A. Adronov, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5053–9.
- [82] F. Cheng, S. Zhang, A. Adronov, L. Echegoyen, F. Diederich, *Chemistry* **2006**, *12*, 6062–70.
- [83] C. Vijayakumar, B. Balan, M.-J. Kim, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4533–4539.
- [84] W. Wenseleers, I. I. Vlasov, E. Goovaerts, E. D. Obraztsova, a. S. Lobach, a. Bouwen, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1105–1112.
- [85] N. Puech, C. Blanc, E. Grelet, C. Zamora-Ledezma, M. Maugey, C. Zakri, E. Anglaret, P. Poulin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3272–3278.
- [86] Z. Gburski, K. Górny, P. Raczynski, *Solid State Commun.* **2010**, *150*, 415–418.
- [87] P. Raczynski, a. Dawid, a. Piętek, Z. Gburski, *J. Mol. Struct.* **2006**, *792-793*, 216–220.
- [88] P. Raczynski, A. Dawid, M. Sokół, Z. Gburski, *Biomol. Eng.* **2007**, *24*, 572–576.
- [89] A. J. Ciani, B. C. Gupta, I. P. Batra, *Solid State Commun.* **2008**, *147*, 146–151.
- [90] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *J. Chem. Theory Comput.* **2006**, *2*, 364–382.
- [91] P. Lazar, F. Karlický, P. Jurečka, M. Kocman, E. Otyepková, K. Šafářová, M. Otyepka, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6372–6377.
- [92] S. Chakarova-Käck, E. Schröder, B. Lundqvist, D. Langreth, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 146107.
- [93] C. R. Martinez, B. L. Iverson, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2191–2201.
- [94] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, D. Nguyen, B. T. T. Pham, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, C. H. Such, B. S. Hawkett, **2006**, 2191–2204.
- [95] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3747–94.
- [96] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1133–42.

- [97] L. A. Fielding, M. J. Derry, V. Ladmiral, J. Rosselgong, A. M. Rodrigues, L. P. D. Ratcliffe, S. Sugihara, S. P. Armes, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2081–2087.
- [98] J. Ferreira, J. Syrett, M. Whittaker, D. Haddleton, T. P. Davis, C. Boyer, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1671.
- [99] K. Shin, E. Woo, Y. G. Jeong, C. Kim, J. Huh, K.-W. Kim, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6617–6623.
- [100] Z. Sun, V. Nicolosi, D. Rickard, S. D. Bergin, D. Aherne, J. N. Coleman, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10692–10699.
- [101] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, a. T. Johnson, a. G. Yodh, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 269–273.
- [102] M. D. Clark, S. Subramanian, R. Krishnamoorti, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 144–51.
- [103] K. L. Lu, R. M. Lago, Y. K. Chen, M. L. H. Green, P. J. F. Harris, S. C. Tsang, *Carbon N. Y.* **1996**, *34*, 814–816.
- [104] L. Dumée, K. Sears, J. Schütz, N. Finn, M. Duke, S. Gray, *Nanomaterials* **2013**, *3*, 70–85.
- [105] S. Utsumi, M. Kanamaru, H. Honda, H. Kanoh, H. Tanaka, T. Ohkubo, H. Sakai, M. Abe, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *308*, 276–84.
- [106] D. Nguyen, C. H. Such, B. S. Hawkett, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2013**, *51*, 250–257.
- [107] T. C. Krasia, C. S. Patrickios, *Macromolecules* **2006**, *39*, 2467–2473.
- [108] A. W. Musumeci, E. R. Waclawik, R. L. Frost, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2008**, *71*, 140–2.